

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«__» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.2.1.2.1 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

Структура, электротранспортные и магнитные свойства фаз

$(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}(Mn_{1-y}Ni_y)_nO_{3n+1}$, (n=1 и 2)

(Заключительный)

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

В. А. Черепанов

Научный руководитель

(подпись, дата)

В. А. Черепанов

Исполнитель

(подпись, дата)

Е.А. Киселев

Екатеринбург 2013

Реферат

1. Исполнитель:

Киселев Евгений Александрович

Kiselev Evgeny Alexandrovich.

2. Аннотация.

Установлены области гомогенности для серии фаз из систем $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_n\text{O}_{3n+1}$, ($n=1$ и 2). Все однофазные образцы имеют тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 . Установлено, что все исследуемые составы из систем $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_n\text{O}_{3n+1}$, ($n=1$ и 2) являются преимущественно дефицитными по кислороду. Изучены электротранспортные характеристики фаз общего состава $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода. Измерена намагниченность фаз $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_7$ при низких температурах в зависимости от внешнего магнитного поля.

The homogeneity regions were established for the series in the systems $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_n\text{O}_{3n+1}$, ($n=1$ and 2). The single-phase samples have tetragonal K_2NiF_4 -type structure. All compositions from the systems studied were found to be oxygen deficient phases. Electron transport properties of phases $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ were studied as a functions of temperature and oxygen partial pressure. Magnetization of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_7$ phases were measured versus external magnetic field at low temperatures.

3. Ключевые слова: $\text{A}_2\text{BO}_{4\pm\delta}$, $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_{7\pm\delta}$, кристаллическая структура, фазовые равновесия, общая проводимость, магнетосопротивление, намагниченность

$\text{A}_2\text{BO}_{4\pm\delta}$, $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_{7\pm\delta}$, synthesis, crystal structure, phase equilibria, total conductivity, magnetization

4. Тема отчета:

Структура, электротранспортные и магнитные свойства фаз $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_n\text{O}_{3n+1}$, ($n=1$ и 2).

Structure, electron transport and magnetic properties of phases $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_n\text{O}_{3n+1}$, ($n=1$ and 2)

Содержание

Реферат.....	2
Введение	4
Основная часть	5
1. Система $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_7$	5
1.1. Фазовые равновесия.	5
1.2 Кислородная нестехиометрия твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$	8
1.3 Кристаллическая структура твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$	10
1.4 Магнитные свойства твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$	20
2. Система $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$	26
2.1 Получение и кристаллическая структура сложных оксидов	26
2.2 Кислородная нестехиометрия $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$	34
2.3 Электротранспортные свойства сложных оксидов в системе $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$	40
Заключение.....	62
Список литературы	64

Введение

Серия фаз Раддлесдена-Поппера общей формулой $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ (A – РЗМ и/или ЩЗМ, B – $3d$ -переходный металл) вызывают интерес исследователей благодаря их практическому применению в качестве электродных материалов твердооксидных топливных элементов, мембран для получения сверхчистого кислорода, переработки природных углеводородов и катализаторов окислительно-восстановительных реакций. Сфера возможного применения данного типа фаз расширяется, если катионы B обладают магнитными свойствами. Магнитные свойства известных манганитов лантана-стронция, которые, как правило, проявляются при низких температурах, варьируются от ферромагнитных, когда $n=\infty$ ($LaSr$) $_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$, ферромагнитных, антиферромагнитных и парамагнитных для фаз с $n=1, 2$. Особые свойства манганитов $A_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$, которые интересны с практической точки зрения, связаны с эффектами гигантского и/или колоссального магнитосопротивления – уменьшение или увеличение удельного сопротивления материала на несколько порядков при наложении внешнего магнитного поля.

При высоких температурах фазы $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, в том числе манганиты $A_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$, обладают смешанной электронной и кислородно-ионной проводимостью, тесно связанной с дефектной и кристаллической структурой оксида, которые в совокупности определяются внешними термодинамическими параметрами среды – температурой, парциальным давлением кислорода, а также природой катионов A и B в кристаллической решетке $A_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$.

Среди серии фаз $A_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ наиболее исследованными являются составы со структурой перовскита (когда $n=\infty$) как с точки зрения магнитных свойств в области низких температур, так и смешанной кислородно-ионной проводимости и дефектной структуры при высоких температурах. Менее исследованы слоистые фазы из серии $A_{n+1}Mn_nO_{3n+1}$ при $n=1$ и $n=2$ и твердые растворы с одновременным замещением в A и B -подрешетку.

В связи с этим, целью настоящих исследований является изучение фазовых равновесий в системах $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}(Mn_{1-y}Ni_y)_nO_{3n+1}$, ($n=1$ и 2), кристаллической структуры, электротранспортных характеристик фаз общего состава $(La_{1-x}Sr_x)_2Mn_{1-y}Ni_yO_{4\pm\delta}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода, магнитных свойств для твердых растворов $(La_{1-x}Sr_x)_3(Mn_{1-y}Ni_y)_2O_7$, оценка содержания кислорода в сериях фаз $(La_{1-x}Sr_x)_{n+1}(Mn_{1-y}Ni_y)_nO_{3n+1}$, ($n=1$ и 2) и его влияние на функциональные свойства.

Основная часть

1. Система $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_7$

1.1. Фазовые равновесия.

Для изучения возможности образования твёрдых растворов общего состава $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})_3(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_{7\pm\delta}$ были приготовлены следующие серии образцов: а) $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ с $x=0.8, 0.7333, 0.6667, 0.6, 0.5$; б) $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_3\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_7$ с $x=0.8, 0.7333, 0.6667, 0.6$; в) $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_7$ с $x=0.8, 0.7333, 0.6667, 0.6, 0.5$.

Для наглядности составы образцов отображены на поле, представляющем сечение четырехкомпонентной системы La-Sr-Mn-Ni-O при фиксированном соотношении $(n_{\text{La}}+n_{\text{Sr}}) : (n_{\text{Mn}}+n_{\text{Ni}}) = 3:2$ (рис. 1.1.1).

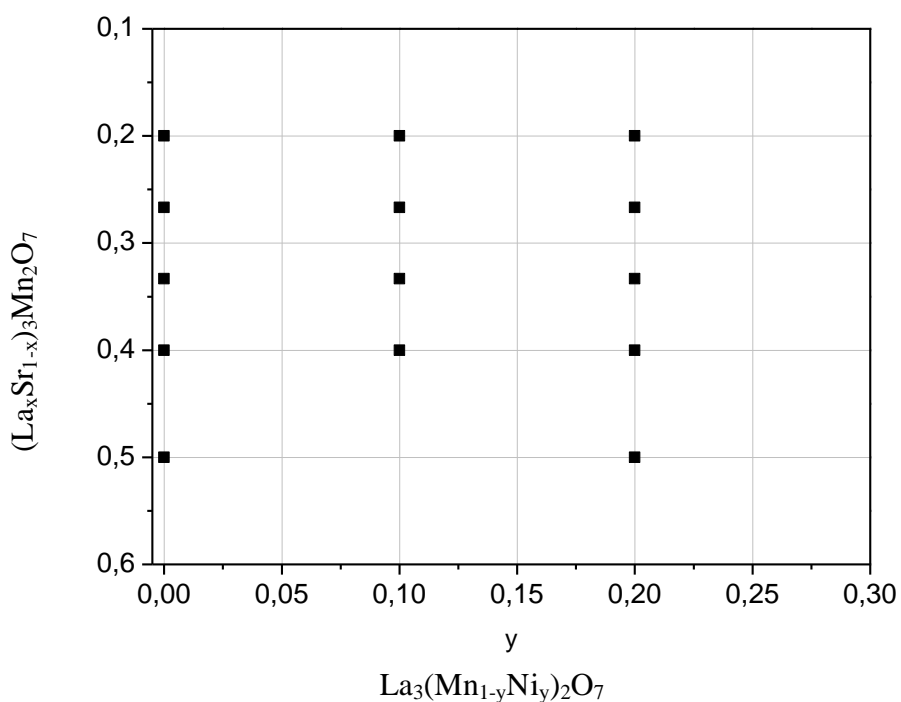


Рис. 1.1.1. Составы исследованных образцов $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_3(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_2\text{O}_7$

На рис. 1.1.2 представлены рентгенограммы, соответствующие различному времени отжига образцов, на примере $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{2.4}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_7$. При увеличении времени отжига интенсивность пиков, соответствующих примесным фазам, постепенно уменьшается. При первоначальном синтезе отжижки проводили до

получения постоянной картины рентгенограммы. В зависимости от состава для получения однофазных образцов требуется от трех до пяти отжигов по 20 часов.

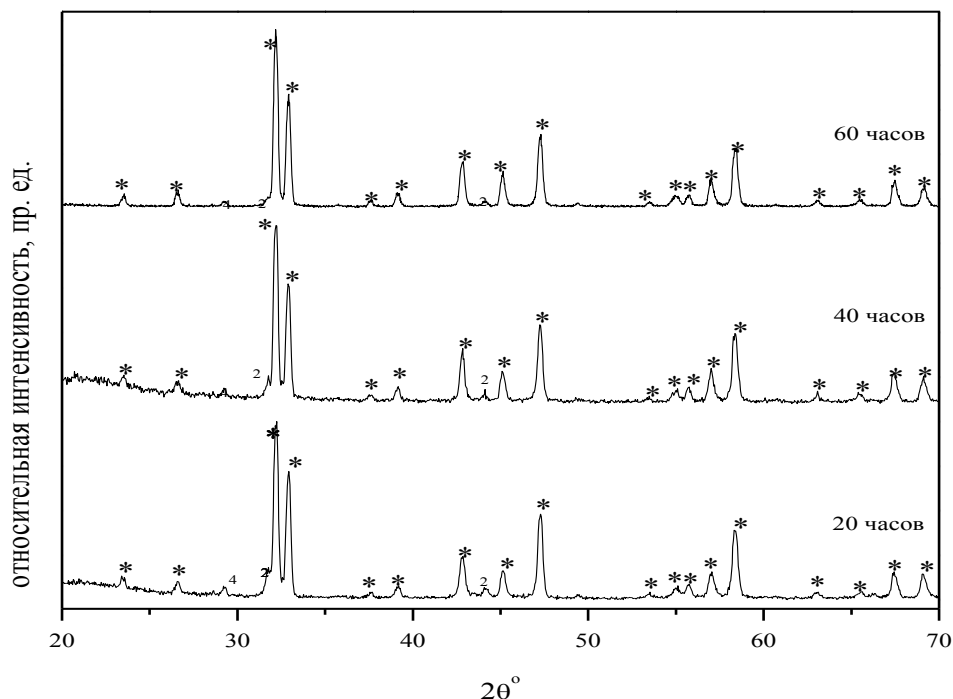


Рис. 1.1.2. Рентгенограммы образцов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_7$ в зависимости от времени синтеза

* - $(\text{La},\text{Sr})_3(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_7$ 2 - $(\text{La},\text{Sr})_2(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_4$ 4 – $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ или $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$

На рис. 1.1.3 и рис. 1.1.4 приведены рентгенограммы образцов состава $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ и $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$. Из приведённых рентгенограмм видно, что однофазными являются образцы с $x=0.8, 1, 1.2$. Образцы состава $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{2.4}\text{Mn}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{2.4}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_7$ в качестве основной содержат фазу со структурой типа $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ и примесную фазу $(\text{La},\text{Sr})_2(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_4$. На рентгенограмме образца $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{2.4}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_7$ также присутствует пик, относящийся к фазам типа $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ или $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$. Образец $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_7$ содержит фазу $(\text{La},\text{Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ и фазу $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ со структурой перовскита.

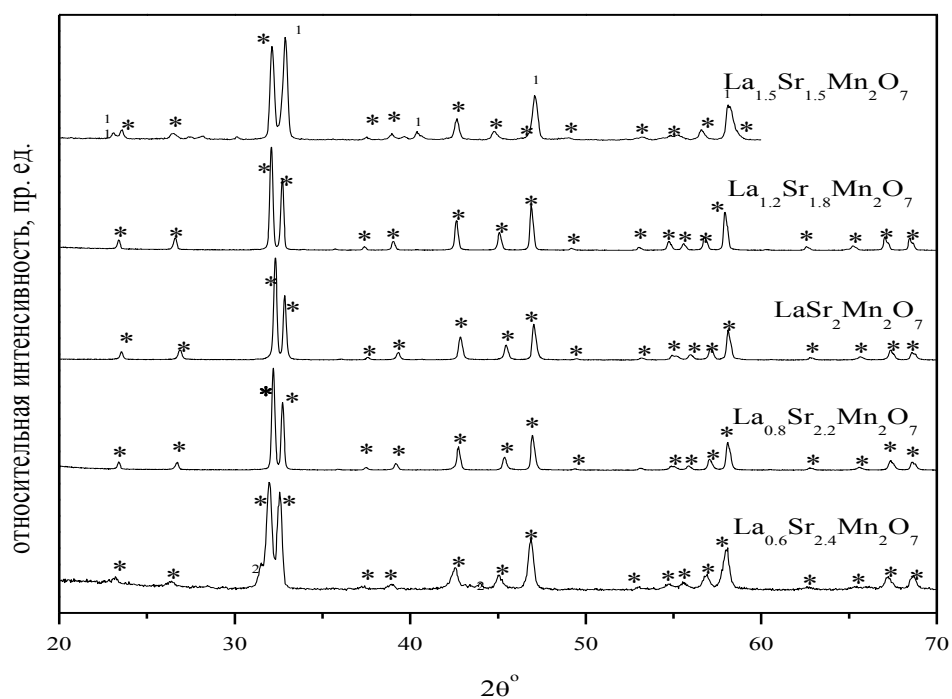


Рис. 1.1.3. Рентгенограммы образцов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_2\text{O}_7$

* - $(\text{La,Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 1 – $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 2 - $(\text{La,Sr})_2\text{MnO}_4$

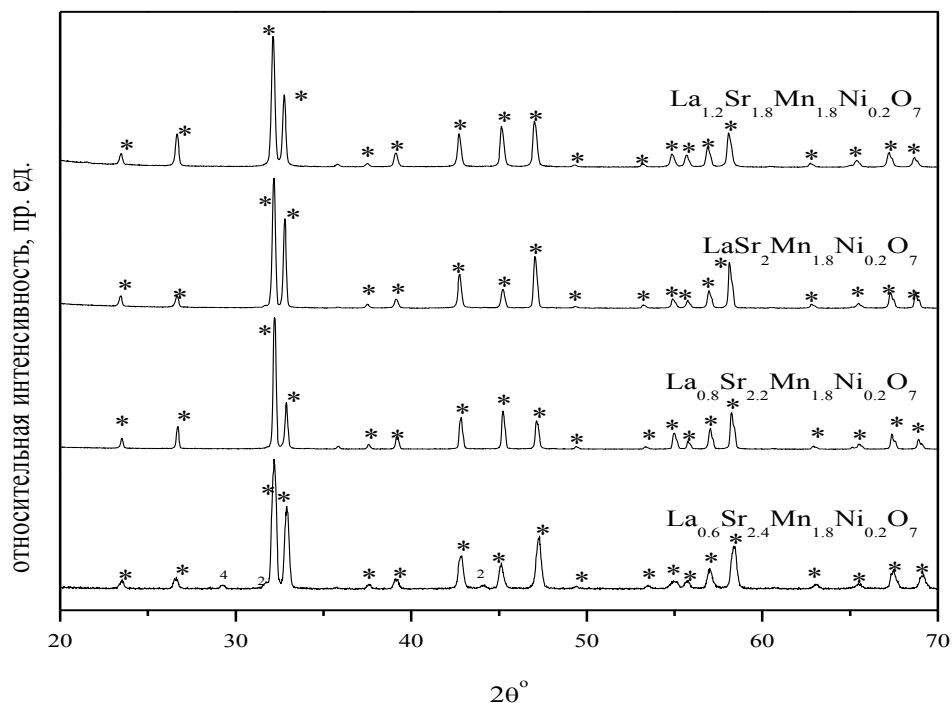


Рис. 1.1.4. Рентгенограммы образцов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_7$

* - $(\text{La,Sr})_3(\text{Mn,Ni})_2\text{O}_7$ 1 – $(\text{La,Sr})(\text{Mn,Ni})\text{O}_3$ 2 - $(\text{La,Sr})_2(\text{Mn,Ni})\text{O}_4$ 4 – $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ или $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$

Из рентгенограмм, приведённых на рис. 1.1.5, видно, что в серии $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_7$ однофазные образцы получены не были. Образец $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_7$ содержит фазу $(\text{La},\text{Sr})_3(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_7$ и фазу $(\text{La},\text{Sr})(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_3$ со структурой перовскита. Образцы с $x=0.6, 0.8, 1, 1.2$ содержат основную фазу $(\text{La},\text{Sr})_3(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_7$ и примесную фазу $(\text{La},\text{Sr})_2(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_4$. На рентгенограмме образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_7$ также присутствуют рефлексы, соответствующие оксиду никеля и фазе, принадлежащей к семейству оксидов типа $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ или $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$. Таким образом, областью существования твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_7$ на воздухе при 1400°C является диапазон $x=0.8-1.2$ и $y=0-0.2$.

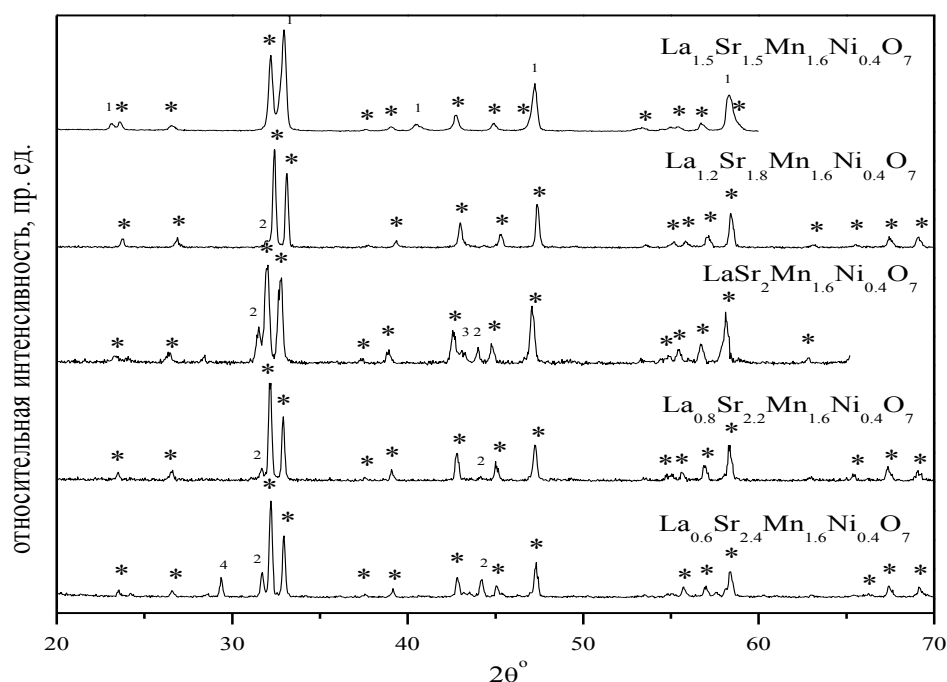


Рис. 1.1.5. Рентгенограммы образцов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_7$

* - $(\text{La},\text{Sr})_3(\text{Mn},\text{Ni})_2\text{O}_7$ 1 – $(\text{La},\text{Sr})(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_3$ 2 - $(\text{La},\text{Sr})_2(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_4$ 3 – NiO

4 – $\text{Sr}_9\text{Ni}_7\text{O}_{21}$ или $\text{Sr}_4\text{Ni}_3\text{O}_9$

1.2 Кислородная нестехиометрия твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

Большое значение для интерпретации магнитных свойств имеет определение зарядового состояния ионов марганца в исследуемых оксидах. Принимая во внимания постоянство значений степеней окисления лантана (+3), стронция (+2) и кислорода (-2), и зная точное содержания кислорода в оксиде, можно рассчитать сумму средних степеней окисления марганца и никеля.

Кислородную нестехиометрию (δ) твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ определяли методом обратного дихроматометрического титрования. Результаты определения содержания кислорода и расчётные средние степени окисления марганца и никеля приведены в табл. 1.2.1.

Таблица 1.2.1

Содержание кислорода ($7\pm\delta$) и средняя степень окисления $3d$ -металлов в твёрдых растворах $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

состав	$7\pm\delta$	$z([\text{Mn},\text{Ni}]^{+z})$	$z(\text{Mn}^{+z})$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$	6,99(3)	3,59	3,59
$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$	6,99(2)	3,49	3,49
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$	7,01(1)	3,41	3,41
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	6,91(3)	3,51	3,57*
$\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	6,95(1)	3,45	3,50*
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$	6,97(3)	3,37	3,41*

* - при условии что $z(\text{Ni}^{+z})=3$

Как видно из табл. 1.2.1 содержание кислорода уменьшается с увеличением содержания стронция и никеля, которые являются акцепторными добавками относительно лантана и марганца соответственно. Однако следует отметить, что в образцах, не содержащих никель, нестехиометрия по кислороду остаётся практически постоянной в пределах погрешности измерения, несмотря на различное содержание стронция. Таким образом, неизовалентное замещение лантана на стронций в твёрдых растворах $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ компенсируется преимущественно за счёт увеличения зарядового состояния ионов марганца.

Введение никеля вместо марганца в твёрдых растворах $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ способствует более существенному уменьшению содержания кислорода в образцах при одинаковой концентрации стронция. Этот эффект максимален при наибольшем содержании обоих акцепторных добавок в $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$. Если предположить, что средняя степень окисления никеля не изменяется при различном содержании стронция в образцах $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ и остаётся постоянной величиной равной +3 (см. табл. 1.2.1),

то введение никеля в подрешётку марганца несущественно уменьшает его среднюю степень окисления.

1.3 Кристаллическая структура твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

Все однофазные образцы твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ были проиндцированы в тетрагональной симметрии, пр. гр. $I4/mmm$, структурный тип $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$.

На рис. 1.3.1 представлена элементарная ячейка сложного оксида $\text{La}_{1\pm x}\text{Sr}_{2\pm x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$.

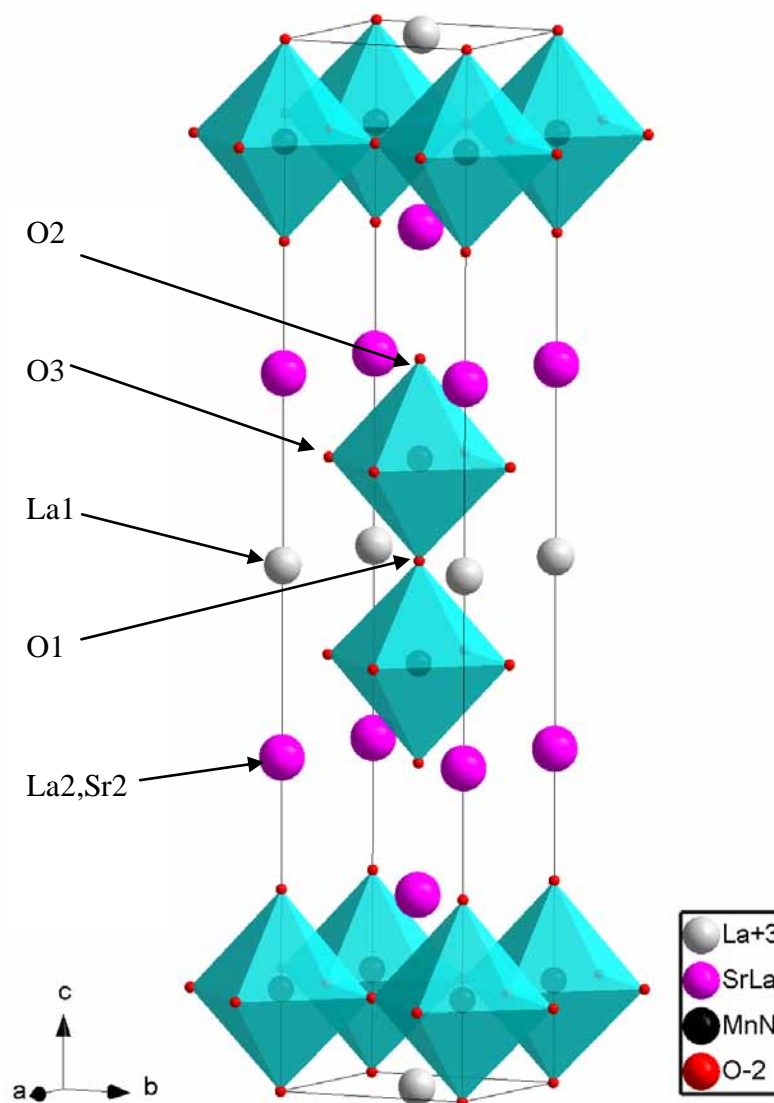


Рис. 1.3.1. Элементарная ячейка $\text{La}_{1\pm x}\text{Sr}_{2\pm x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_7$

полиэдры – октаэдры $[(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_6]$

Особенностью данной структуры является наличие неэквивалентных позиций атомов (2b) и (4e) с относительными координатами (0; 0; 0.5) и (0; 0; Z), которые могут занимать как ионы лантана La^{+3} , так и ионы стронция Sr^{+2} . Такое распределение позиций атомов в кристаллической решётке сложного оксида $\text{La}_{1\pm x}\text{Sr}_{2\pm x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$ может привести к избирательному упорядочению ионов La^{+3} и ионов Sr^{+2} по соответствующим позициям (2b) и (4e). С целью проверки наличия упорядочения атомов стронция по позициям (0; 0; 0.5) и атомов лантана по позициям (0; 0; Z) для всех исследуемых однофазных образцов были выполнены процедуры уточнения структурных параметров согласно вышеизложенной модели упорядочения в сравнении с моделью равномерно распределённых атомов лантана и стронция по этим позициям.

Следует также отметить, что при съёмке большинства образцов не удалось избежать преимущественной ориентации кристаллитов, даже при смешивании порошкообразных образцов с вазелином. Особенно этот эффект проявляется для никель-содержащих составов $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$.

В качестве примера, на рис. 1.3.2 приведён уточнённый профиль дифрактограммы образца $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ по методу Лебейла, при этом уточнялись параметры элементарных ячеек, сдвиг по углу 2θ , и параметры формы пиков с учётом их асимметрии при углах $2\theta < 35^\circ$. Как видно из рис. 1.3.2, профиль дифрактограммы для образца $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ хорошо описывается в рамках пр. гр. $I4/mmm$.

Используя параметры элементарных ячеек и формы пиков, полученные при расчёте профиля по методу Лебейла, уточняли относительные координаты атомов методом Ритвелда как по модели равномерного распределения атомов лантана и стронция, так и по модели упорядочения. Результаты этих уточнений представлены на рис. 1.3.3 и рис. 1.3.4 соответственно. Из представленных на рис. 1.3.3 и рис. 1.3.4 уточнённых профилей дифрактограмм и значений R-факторов видно, что модель упорядоченного распределения лантана и стронция по позициям (0; 0; 0.5) и (0; 0; Z) лучше описывает массив экспериментальных данных для состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$. Следует отметить, что интенсивности некоторых отражений расчётного профиля резко отличается от практического в обеих моделях, что может быть связано с преимущественной ориентацией (текстурой) образца. Анализируя отражения, при которых наблюдается максимальное отклонение теоретического профиля от практического, были выделены два семейства направлений (0 0 2) и (1 0 1) с преимущественной ориентации кристаллитов.

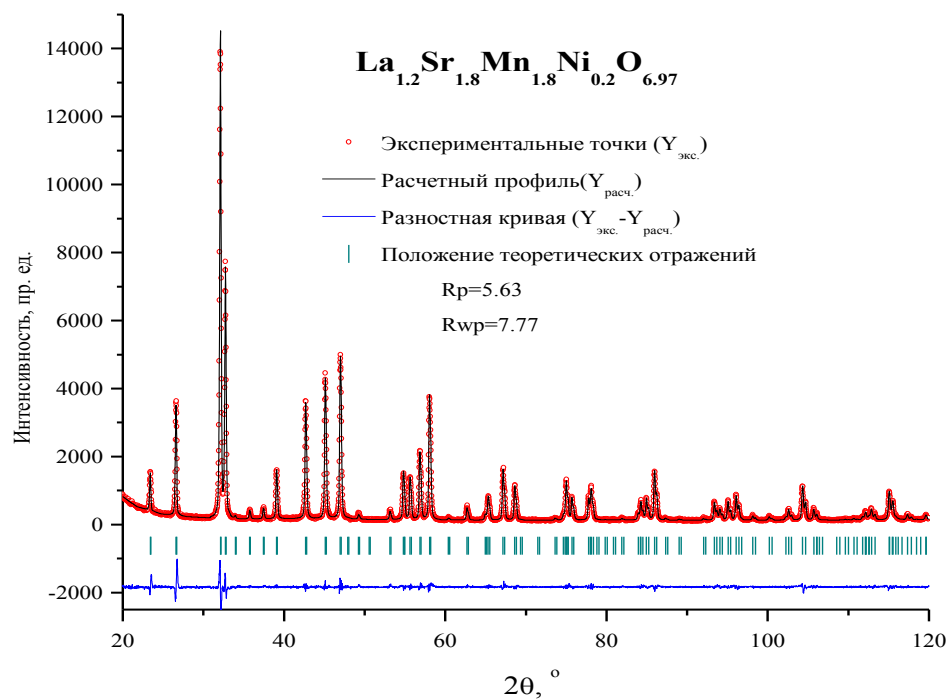


Рис. 1.3.2. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ по методу Лебейла (без структурных параметров).

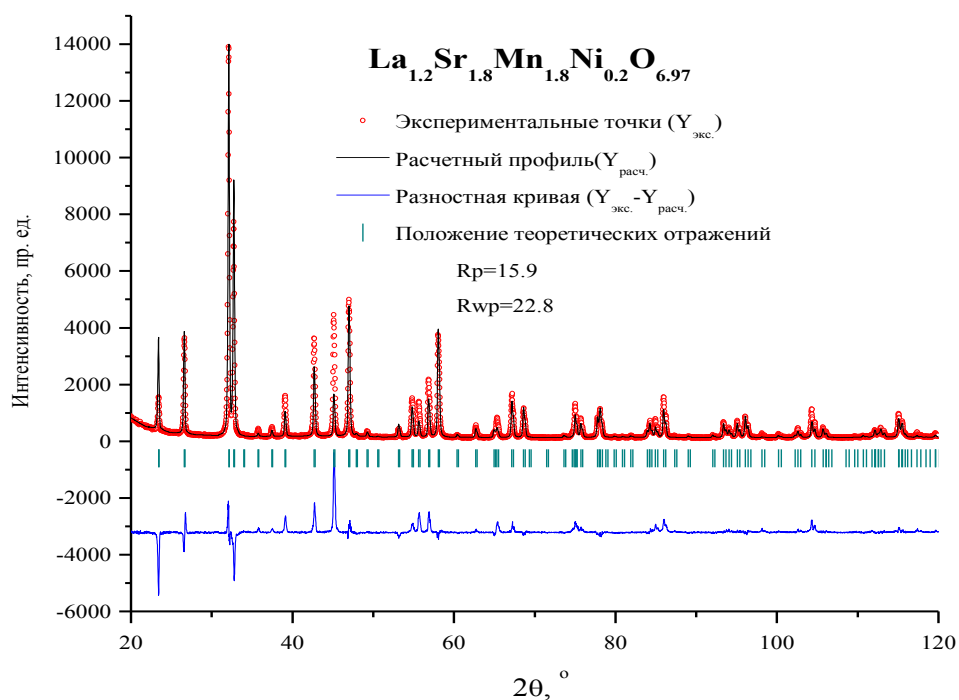


Рис. 1.3.3. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ по методу Ритвелда без учёта преимущественной ориентации кристаллитов, атомы лантана и стронция равномерно распределены по позициям (0; 0; 0.5) и (0; 0; Z).

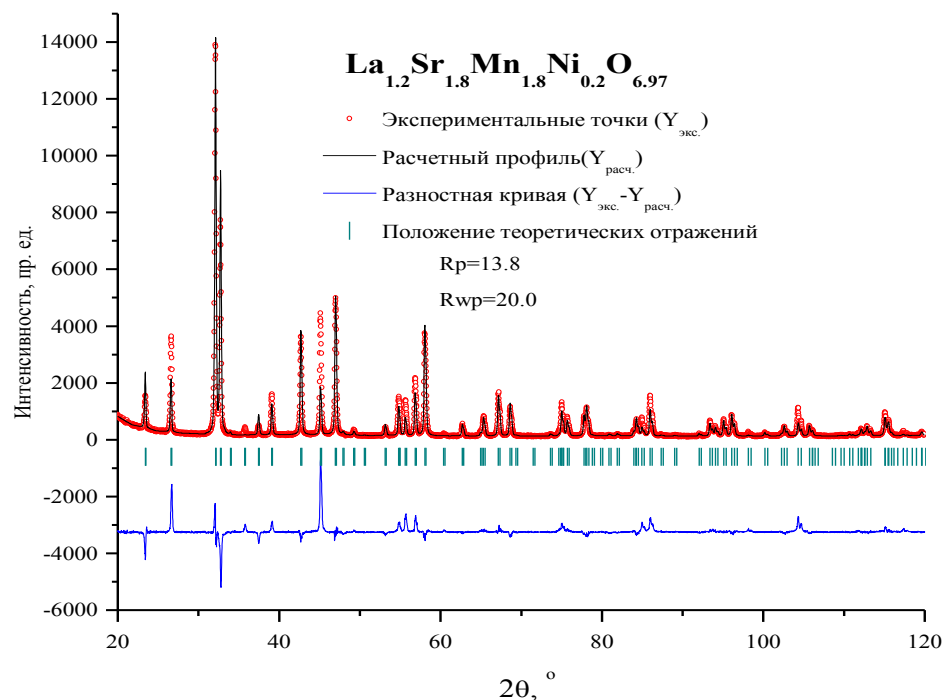


Рис. 1.3.4. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ по методу Ритвелда без учёта преимущественной ориентации кристаллитов; позицию (0; 0; 0.5) занимает только атомы лантана, 90% позиций (0; 0; Z) занимают атомы стронция и 10 % - атомы лантана.

Уточнённые профили дифрактограммы образца $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ по методу Ритвелда с учётом преимущественной ориентации изображены на рис. 1.3.5 и рис. 1.3.6. Как видно из рис. рис. 1.3.5 и рис. 1.3.6. наиболее лучшим образом экспериментальные данные для состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ описывает модель с упорядоченным распределением атомов лантана и стронция.

Аналогичная модель упорядочения катионов лантана и стронция по позициям с координатами (0; 0; 0.5) и (0; 0; Z) и существенный вклад текстуры характерны для состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$, уточнённый профиль дифрактограммы которого приведён на рис. 1.3.7. Несмотря на то, что в результате уточнения структуры для данного соединения не удалось получить достаточно хорошей сходимости расчётного и экспериментального профиля дифрактограммы, бесструктурная модель описывает экспериментальные данные с адекватной сходимостью (рис. 1.3.8). Вероятнее всего это связано с более сложной текстурой образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$, которую не удалось учесть должным образом в данном исследовании.

Уточнённые методом Ритвелда профили дифрактограмм для манганитов $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$ и $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.01}$ приводятся на рис. 4.14, рис. 4.15, рис. 4.16 и рис. 4.17 соответственно. В отличие от предыдущих образцов в данной серии оксидов факторы сходимости для структурной модели с упорядочением лантана и стронция оказались выше, чем для модели равномерного распределения катионов по позициям (0; 0; 0.5) и (0; 0; Z) образцов. По результатам уточнения также не было установлено ярко выраженной преимущественной ориентации кристаллитов.

Уточнённые относительные координаты атомов, параметры элементарных ячеек и длины связей для твёрдых растворов сведены в табл. 4.2 - 4.4.

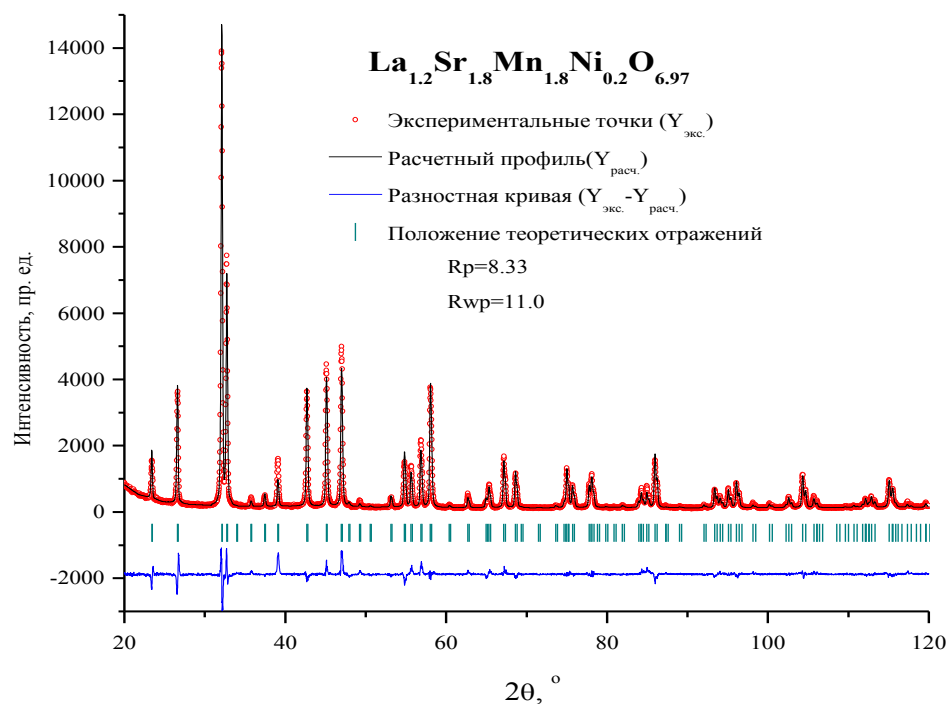


Рис. 1.3.5. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ по методу Ритвелда, с учётом преимущественной ориентации кристаллитов вдоль направлений (0 0 2) и (1 0 1); атомы лантана и стронция равномерно распределены по позициям (0; 0; 0.5) и (0; 0; Z).

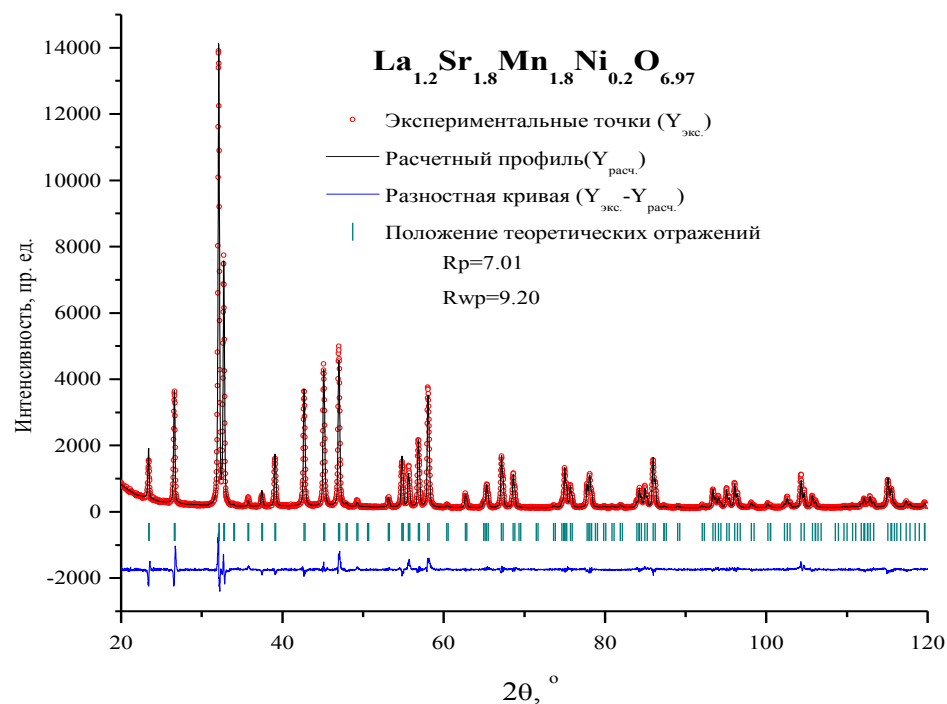


Рис. 1.3.6. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ по методу Ритвелда с учётом преимущественной ориентации кристаллитов вдоль направлений (0 0 2) и (1 0 1); позицию (0; 0; 0.5) занимает только атомы лантана, 90% позиций (0; 0; Z) занимают атомы стронция и 10 % - атомы лантана.

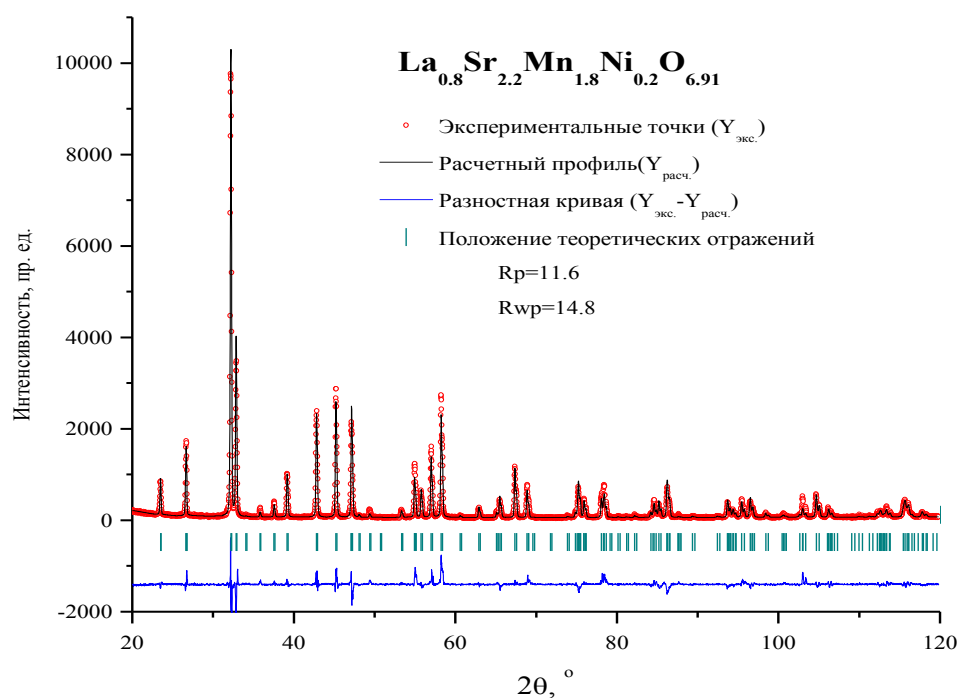


Рис. 1.3.7. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$ по методу Ритвелда, с учётом преимущественной ориентации кристаллитов вдоль направлений (0 0 2) и (1 0 1), позицию (0; 0; 0.5) занимает 90% лантана и 10% стронция, позицию (0; 0; Z) занимают только атомы стронция.

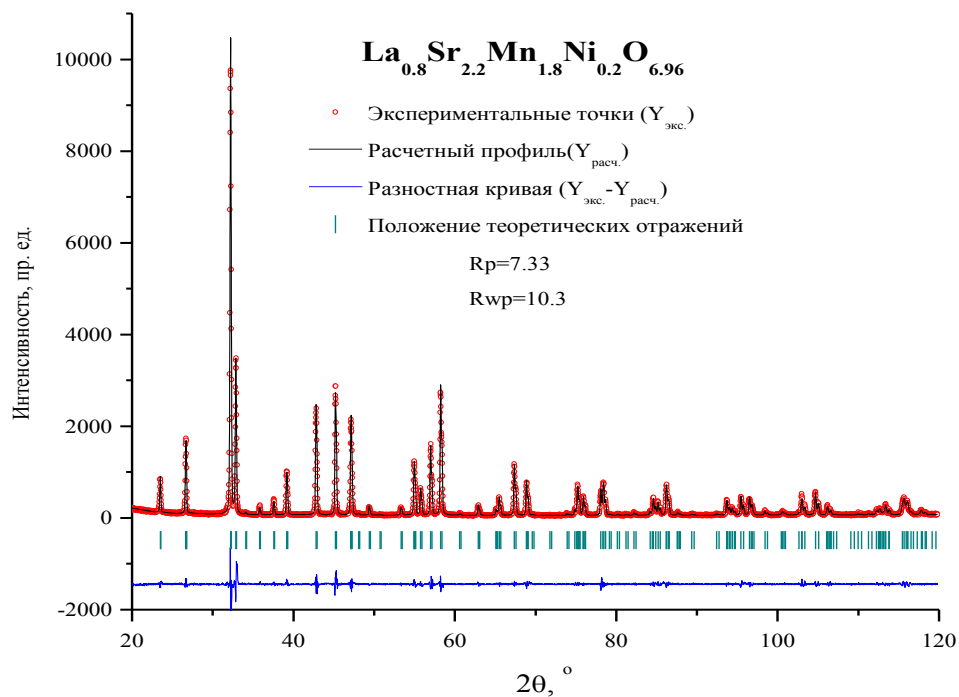


Рис. 1.3.8. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.96}$ по методу Лебейла.

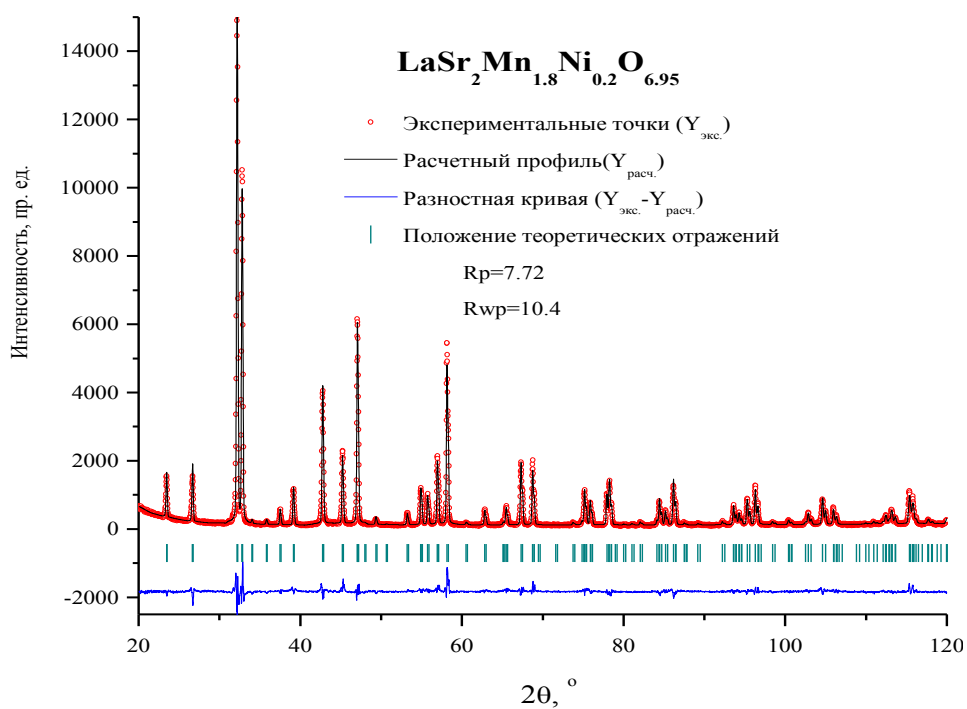


Рис. 1.3.9. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$ по методу Ритвелда, с учётом преимущественной ориентации кристаллитов вдоль направлений (2 0 0) и (2 1 5)

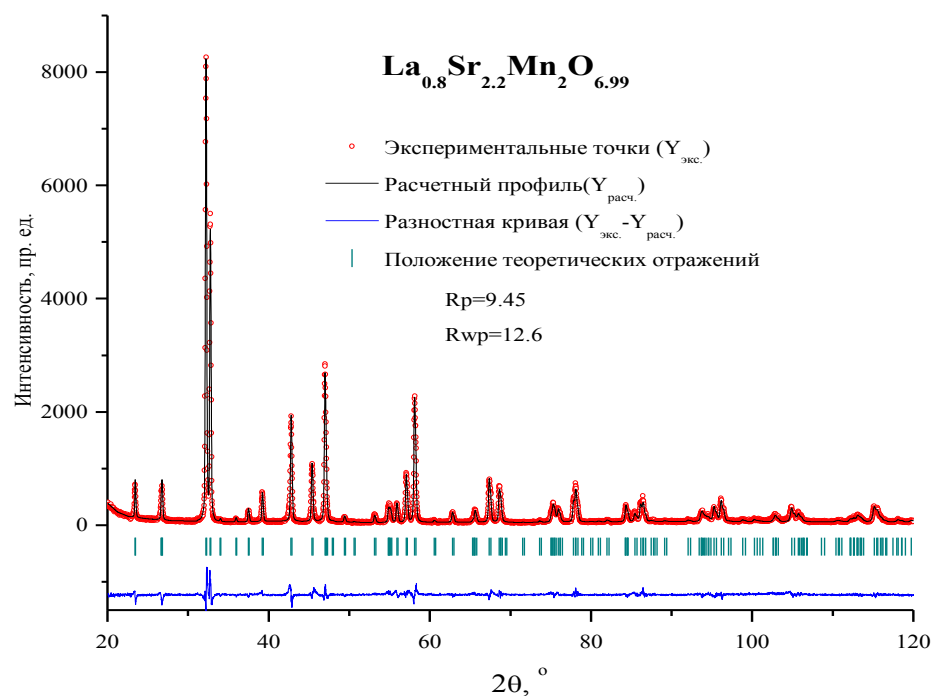


Рис. 1.3.10. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$ по методу Ритвелда, с учётом преимущественной ориентации кристаллитов вдоль направлений (0 0 2) и (2 1 5)

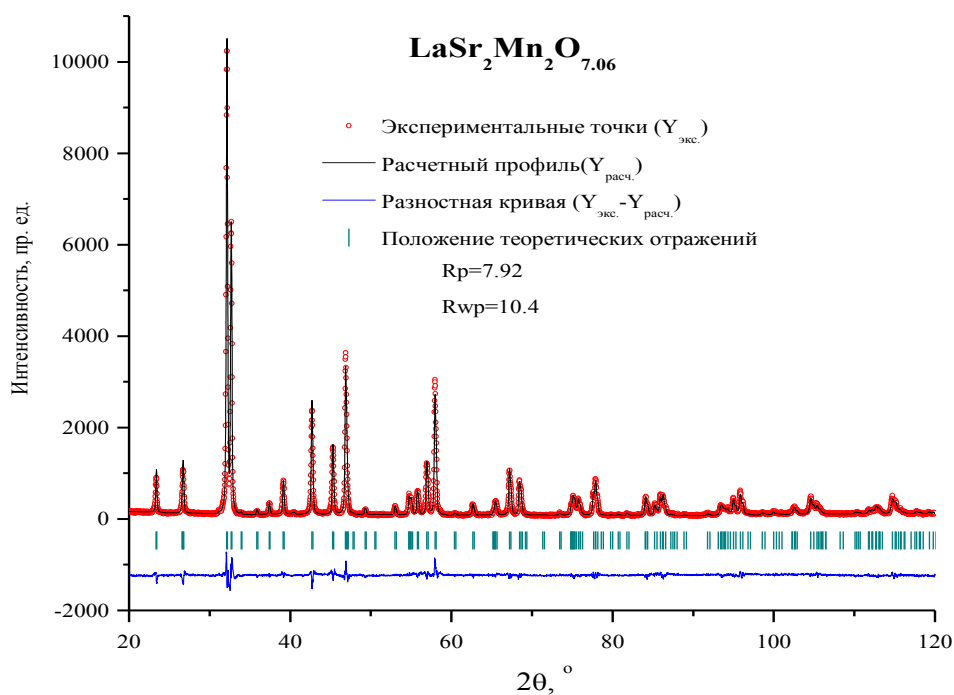


Рис. 1.3.11. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$ по методу Ритвелда, с учётом преимущественной ориентации кристаллитов вдоль направлений (0 0 2) и (1 0 1).

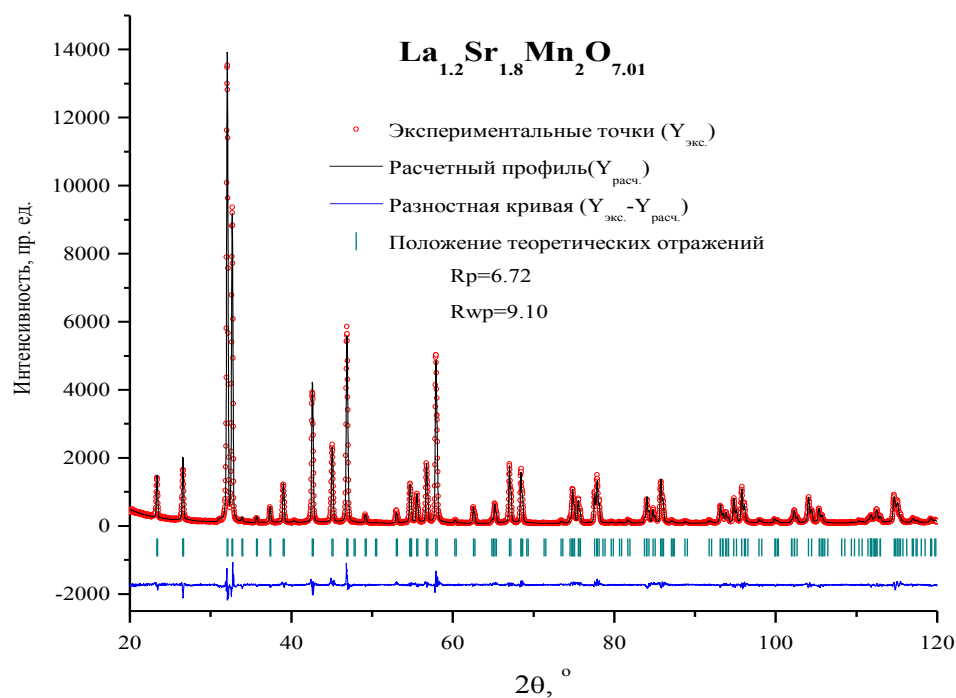


Рис. 1.3.12. Обработка дифрактограммы образца состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.01}$ по методу Ритвелда, с учётом преимущественной ориентации кристаллитов вдоль направлений (0 0 2) и (2 1 5).

Таблица 1.3.1

Параметры элементарной ячейки твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

состав	a, Å	c, Å	V, Å ³
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$	3,8647(1)	19,9714(1)	298,29(1)
$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$	3,8739(1)	20,0104(1)	300,30(1)
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.01}$	3,8741(1)	20,1109(1)	301,84(1)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$	3,8521(1)	20,0414(1)	297,39(1)
$\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$	3,8588(1)	20,0381(1)	298,37(1)
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$	3,8652(1)	20,0820(1)	300,02(1)

Таблица 1.3.2

Относительные координаты атомов La/Sr1 – (0,0,0.5); La/Sr2 – (0,0,u); Mn/Ni – (0,0,v);
O1 – (0,0,0); O2 – (0,0,w); O3 – (0,0.5,z) твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

состав	u	v	w	z
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$	0.31695(7)	0.0978(1)	0.1973(5)	0.0953(3)
$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$	0.31737(5)	0.0983(1)	0.1971(4)	0.0955(3)
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.01}$	0.31796(4)	0.0980(1)	0.1969(3)	0.0956(2)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$	0.31702(8)	0.0969(2)	0.1875(5)	0.0935(4)
$\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$	0.31745(6)	0.9020(1)	0.1979(5)	0.0951(3)
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$	0.31741(6)	0.0973(1)	0.8081(3)	0.0938(3)

Таблица 1.3.3

Длины связей $L(\text{Me}-\text{O})$ твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

состав	$1xL(\text{Mn,Ni}-\text{O1}), \text{\AA}$	$1xL(\text{Mn,Ni}-\text{O2}), \text{\AA}$	$4xL(\text{Mn,Ni}-\text{O3}), \text{\AA}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$	1.953(3)	1.988(9)	1.9330(1)
$\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$	1.967(2)	1.977(8)	1.9377(2)
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_{7.01}$	1.970(2)	1.990(6)	1.9376(1)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$	1.942(4)	1.816(9)	1.9273(3)
$\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$	1,964(3)	2,002(1)	1,9303(2)
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$	1.953(2)	1.900(6)	1.9338(2)

Как видно из табл. 1.3.1 при замещении марганца на никель объем элементарной ячейки снижается, что объясняется размерным фактором: ионный радиус Ni^{3+} (к.ч.6)=0,56Å [1] меньше, чем ионный радиус Mn^{3+} (к.ч.6)=0,645Å [1]. Увеличение объема ячейки при уменьшении содержания стронция объясняется понижением средней степени окисления Mn и Ni (табл. 1.3.1), так как увеличение ионного радиуса при переходе $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ значительно превышает уменьшение ионного радиуса при замещении Sr^{2+} на La^{3+} .

$$r(\text{Mn}^{3+}=0,645\text{\AA}) - r(\text{Mn}^{4+}=0,53\text{\AA})=0,115\text{\AA},$$

$$r(\text{Ni}^{2+}=0,69\text{\AA}) - r(\text{Ni}^{3+}=0,56\text{\AA})=0,13\text{\AA},$$

$$r(\text{Sr}^{2+}=1,44\text{\AA}) - r(\text{La}^{3+}=1,36\text{\AA})=0,08\text{\AA} [1].$$

Октаэдры $[\text{MnO}_6]$ для составов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_2\text{O}_{7\pm\delta}$, как видно из табл. 1.3.3, вытянуты вдоль оси c , причем растяжение в большей степени происходит с внешней стороны двойного слоя октаэдров. При добавлении никеля для $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$ картина не изменяется, а для $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$ и $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ меняется на противоположную: октаэдры $[(\text{Mn},\text{Ni})\text{O}_6]$ сжаты вдоль оси c , причем сжатие в большей степени происходит с внешней стороны двойного слоя октаэдров.

1.4 Магнитные свойства твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_{7\pm\delta}$

Магнитные свойства твёрдых растворов исследовали для четырёх составов $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$, $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$ на основе анализа зависимостей общего магнитного момента образцов от температуры в интервале 10-350 К во внешних магнитных полях 3кЭ и 10кЭ и от величины внешнего магнитного поля в интервале 0-70 кЭ при 10 К.

Полученные экспериментальные данные по намагниченности исследуемых образцов представлены на рис. 1.3.13-1.3.19. Как видно из температурных зависимостей намагниченности (рис. 1.3.13, 1.3.13, 1.3.16 и рис. 1.3.18) характер намагниченности от температуры различается. Однако, для всех никельсодержащих составов кривые намагниченности от величины приложенного поля при 10 К имеют незначительный гистерезис (см. рис. 1.3.15, 1.3.17, 1.3.19), что свидетельствует о наличии ферромагнитного упорядочения в этих образцах.

Температурные зависимости продольного магнитного момента образца $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$ при различных значениях внешнего магнитного поля (рис. 1.3.13) характеризуются максимумом при 195 К, которые соответствуют температуре Нееля, выше которой проявляются только парамагнитные свойства.

Полученный результат хорошо согласуется с литературными данными [2]. Следует также отметить, что невыраженный максимум на зависимости $M(T)$ свидетельствует о сохранении парамагнитного состояния ниже температуры Нееля. Таким образом, оксид состава $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$ представляет собой смесь парамагнитных фаз, одна из которых претерпевает антиферромагнитное упорядочение при $T_N=195$ К.

Более сложное поведение магнитного упорядочения наблюдается для допированного никелем состава $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$ (рис. 1.3.14).

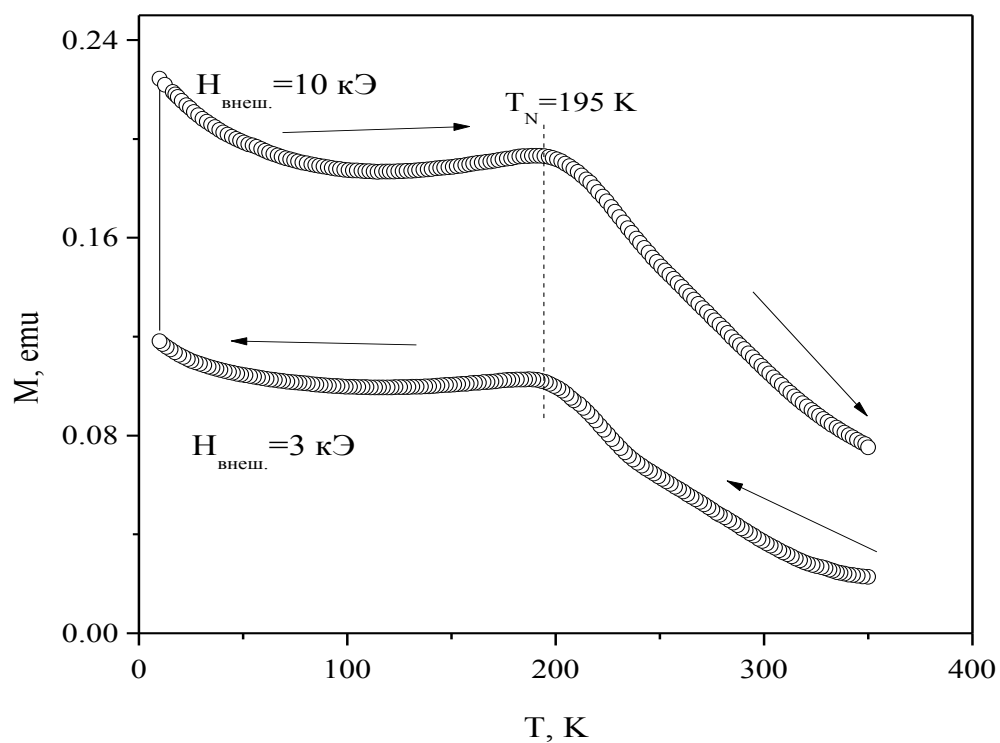


Рис. 1.3.13. Зависимость продольного магнитного момента образца $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$ от температуры во внешних магнитных полях 3кЭ и 10кЭ.

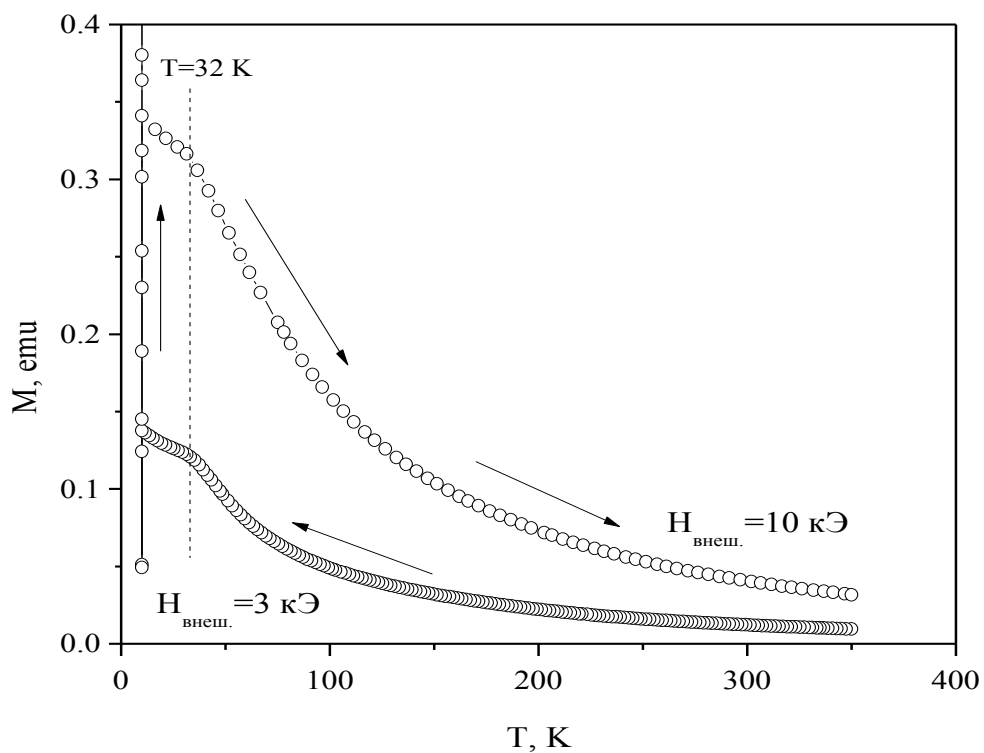


Рис. 1.3.14. Зависимость продольного магнитного момента образца $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$ от температуры во внешних магнитных полях 3кЭ и 10кЭ.

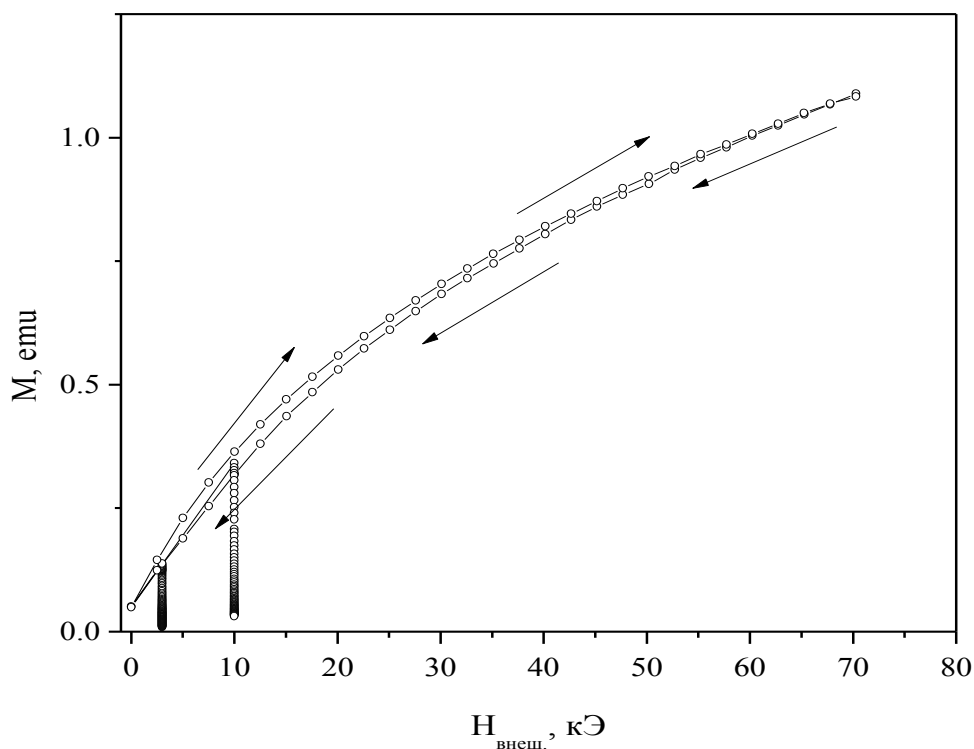


Рис. 1.3.15. Зависимость продольного магнитного момента образца $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$ от внешнего магнитного поля при $T=10$ К.

Зависимость продольного магнитного момента образца $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$ от температуры во внешних магнитных полях 3кЭ и 10кЭ на рис. 1.3.14 характеризуется перегибом вблизи 32 К, что может быть интерпретировано как появления незначительной антиферромагнитной составляющей на фоне преобладающей парамагнитной фазы, как и в случае недопированного манганита $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$. В данном случае доля парамагнитной фазы значительно больше антиферромагнитной (АФМ), чем в $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$. Такое поведение связано с тем, что доля ионов марганца, ответственных за магнитные упорядочения, в замещённом оксиде $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$ ниже, чем в незамещённом $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$ хотя зарядовые состояния ионов марганца не изменяются существенно (см. табл. 1.3.1). Это препятствует антиферромагнитному упорядочению, которое реализуется за счёт обменного взаимодействия по связи $\text{Mn}^{3+}-\text{O}-\text{Mn}^{4+}$ [3] и значительно понижает его температуру и относительную концентрацию антиферромагнитной фазы.

Более интересным с точки зрения магнитных свойств является образец состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ (рис. 1.3.16 и рис. 1.3.17).

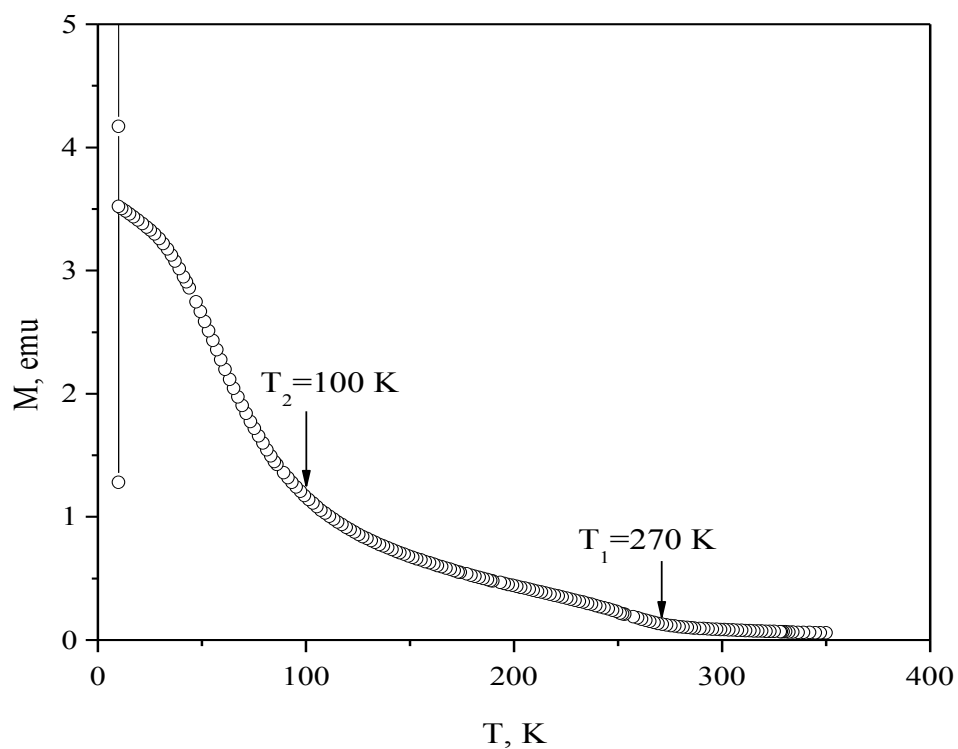


Рис. 1.3.16. Зависимость продольного магнитного момента образца $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ от температуры во внешнем магнитном поле 3 кЭ.

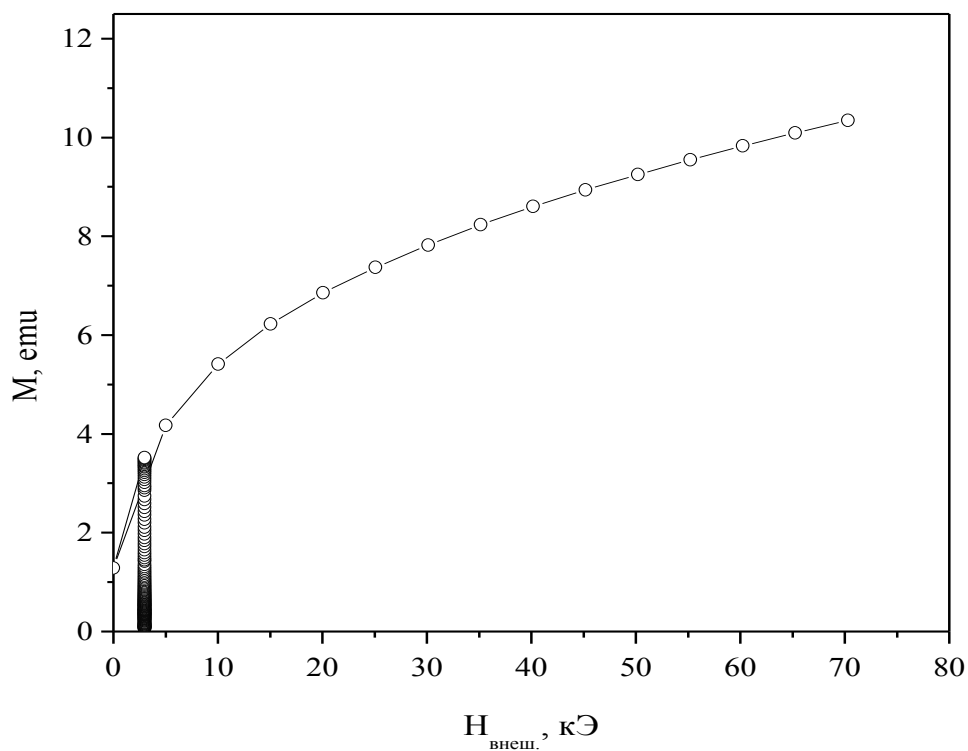


Рис. 1.3.17. Зависимость продольного магнитного момента образца $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ от внешнего магнитного поля при $T = 10$ К.

Как видно из рис. 1.3.16 и рис. 1.3.17, значения продольного магнитного момента для образца состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ при прочих равных условиях на порядок выше, чем у других составов, что может свидетельствовать о выраженном ферромагнитном упорядочении. Температурная зависимость намагниченности на рис. 1.3.16 имеет характерные для ферромагнитного упорядочения переходы соответствующие температурам $T_1=270$ К и $T_2=100$ К, а график кривой намагниченности на рис. 1.3.17 при 10 К – практически линейную зависимость в области больших значений внешнего поля. Исходя из этих данных, можно сделать вывод, что до $T_1=270$ К оксид $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ проявляет либо парамагнитные, либо антиферромагнитные свойства. При $T_1=270$ К часть парамагнитной (антиферромагнитной) фазы упорядочиваются ферромагнитно. При $T_2=100$ К образец снова претерпевает ферромагнитное упорядочение с образованием ФМ фазы, и ниже 100 К образец оксида $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ представляет собой смесь двух магнитных фаз: ФМ и парамагнитной (антиферромагнитной) фазы. Эти данные хорошо согласуются с работой [12], где для состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{2.0}\text{O}_7$ наблюдали появление ферромагнитной фазы при температуре 136 К, выше которой существует ферромагнитное упорядочение вплоть до 330 К. Введение никеля в подрешётку марганца частично нарушает магнитные взаимодействия между ионами марганца и должно приводить к снижению температуры магнитных переходов, что наблюдалось при допировании другими переходными металлами [3,5,6,7].

Зависимости намагниченности от температуры и внешнего магнитного поля для оксида $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$ (рис. 1.3.18, рис. 1.3.19) качественно аналогичны зависимостям, полученным для образца $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$.

При 10 К существуют три магнитные фазы: ФМ, АФМ (до $T=29$ К) и парамагнитная фаза. Скачок, соответствующий температуре Нееля при 29 К выражен сильнее, чем для состава $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$, что говорит о большей доле АФМ фазы в $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$ по сравнению с её долей в $\text{LaSr}_2\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.95}$, хотя основным магнитным состоянием является парамагнитное.

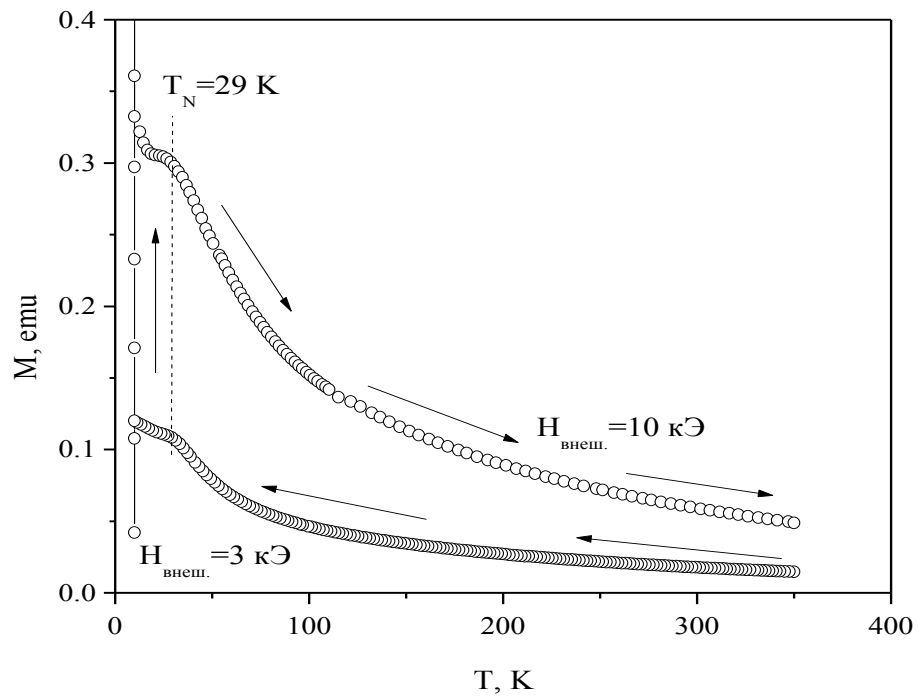


Рис. 1.3.18. Зависимость продольного магнитного момента образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$ от температуры во внешних магнитных полях 3 кЭ и 10 кЭ.

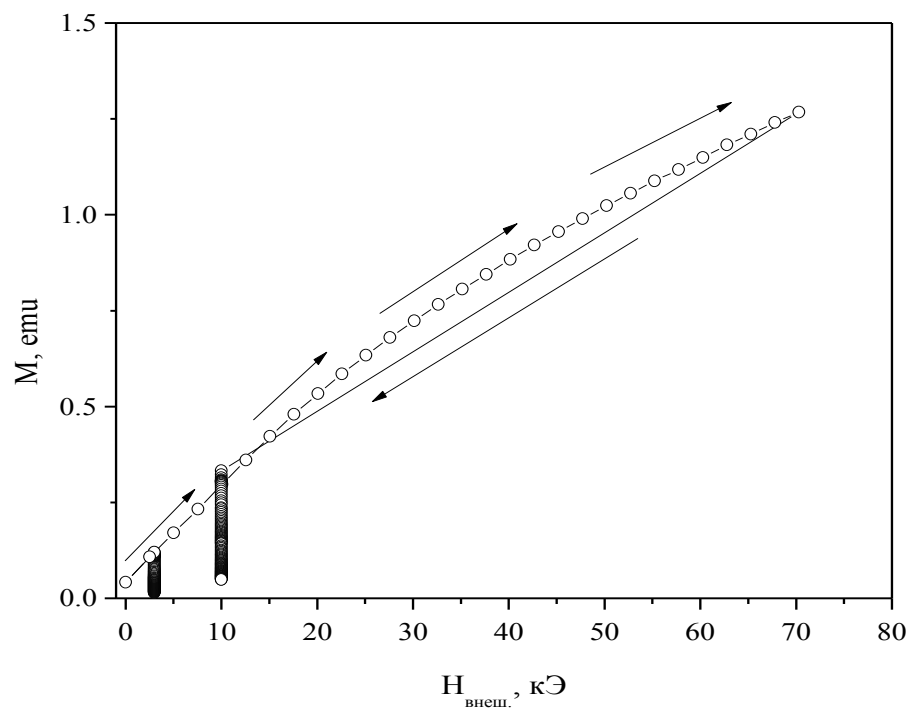


Рис. 1.3.19. Зависимость продольного магнитного момента образца $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$ от внешнего магнитного поля при $T=10$ К.

2. Система $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$

2.1 Получение и кристаллическая структура сложных оксидов

В данной работе был осуществлен синтез соединений $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ с различной концентрацией допантов в А- и В-подрешетках. Всего было синтезировано 9 составов, с применением различных технологий синтеза и разными конечными температурами твердофазного синтеза. Изучение кристаллической структуры и фазового состава проводили с помощью РФА. В таблице 2.1.1 представлены составы, синтезированные в данной работе, с указанием технологии и конечной температуры твердофазного синтеза.

Таблица 2.1.1

Сравнение технологии получения твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$

Состав	Технология синтеза	Конечная температура синтеза (спекание на воздухе), °C	Результат
$\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$	Глицерин-нитратная	1400	Одноф.
	Глицин-нитратная	1400	Одноф.
$\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$	Глицерин-нитратная	1350-1400	Неодноф.
	Глицин-нитратная	1400	Одноф.
$\text{LaSrNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$	Глицерин-нитратная	1350-1400	Неодноф.
	Глицин-нитратная	1400	Одноф.
$\text{LaSrNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	Глицин-нитратная	1400	Одноф.
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	Цитрат-нитратная	1370	Одноф.
	Глицин-нитратная	1370	Одноф.
$\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	Цитрат-нитратная	1370	Одноф.
$\text{La}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	Цитрат-нитратная	1370	Одноф.
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{4-\delta}$	Глицин-нитратная	1400	Одноф.
$\text{LaSrNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{4-\delta}$	Глицин-нитратная	1400	Неодноф.

Как видно из таблицы 2.1.1 технология синтеза влияет на конечный фазовый состав полученных образцов. В зависимости от технологии изменяется и конечная температура твердофазного синтеза. Было установлено, что наиболее быстрой и эффективной технологией синтеза для соединений $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ является цитрат-нитратная технология. В таблице 2.1.2 представлены основные шаги синтеза цитрат-нитратной технологии.

Таблица 2.1.2

Этапы синтеза по цитрано-нитратной технологии.

Шаг	Температура, °C	Время выдержки, ч
1	1000	10
2	1100	24
Прессование -> Спекание		
3	1370	12

Следует отметить, что для получения однофазного образца, в независимости от состава $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ необходимо спекание образца при температурах выше 1350°C на воздухе. Полученный результат находится в противоречии с литературными данными, где утверждается, что получение однофазного образца возможно лишь при спекании в токе сухого, освобожденного от кислорода, аргона [8].

Согласно РФА установлено, что все однофазные образцы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$, в не зависимости от технологии синтеза и конечной температуры спекания имеют тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 (пространственная группа $I4/mmm$). Фазовый состав полученных неоднородных образцов приведен в таблице 2.1.3.

Присутствие примесных фаз в данном случае может быть обусловлено особенностью глицин- и глицерин-нитратной технологий синтеза, которые сопровождаются бурными реакциями горения, что может приводить к частичной потере необходимых компонентов синтеза и, с другой стороны, к выпадению оставшихся в виде примесных фаз.

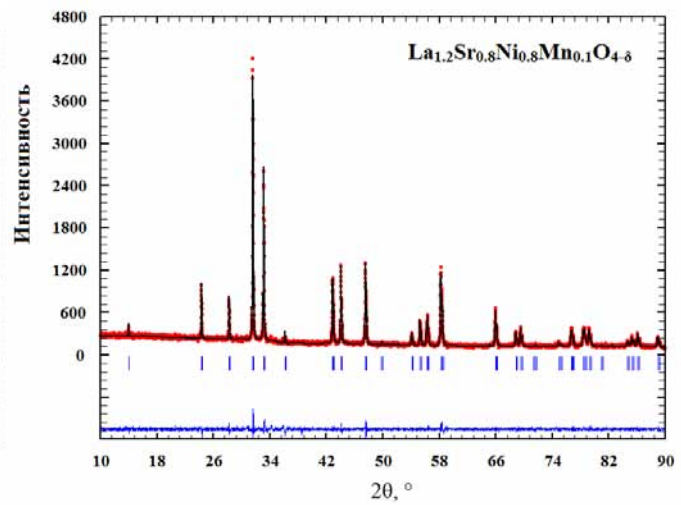
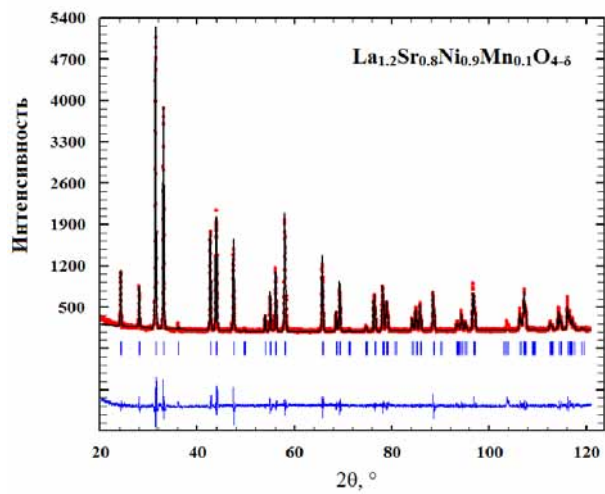
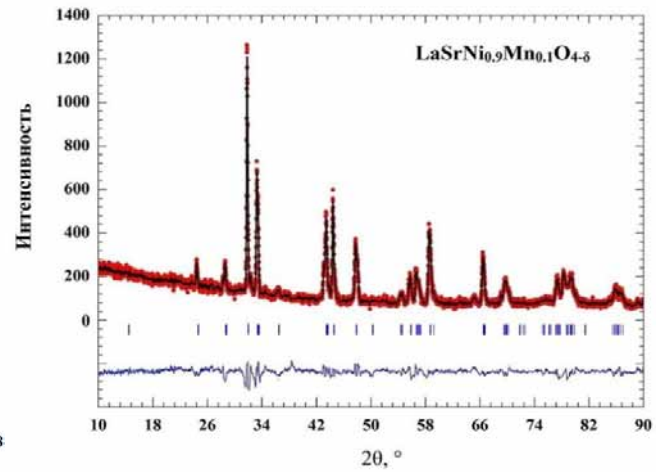
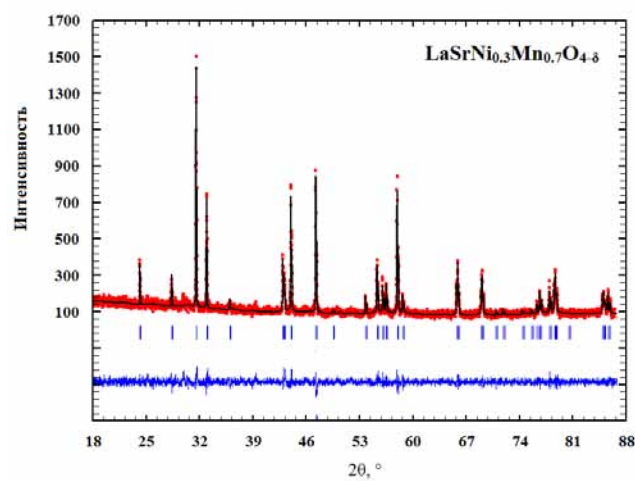
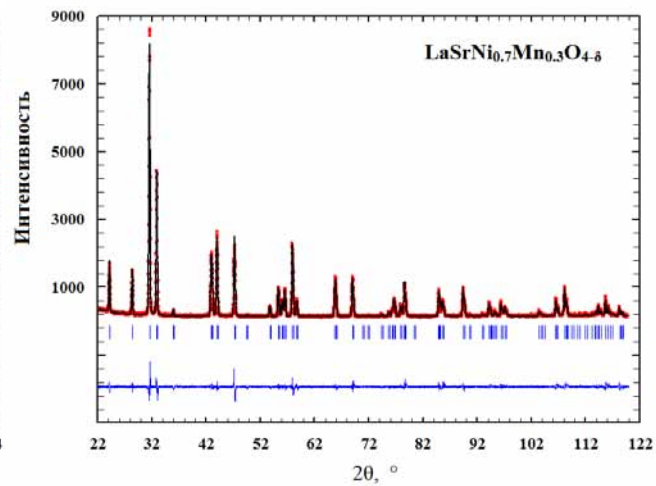
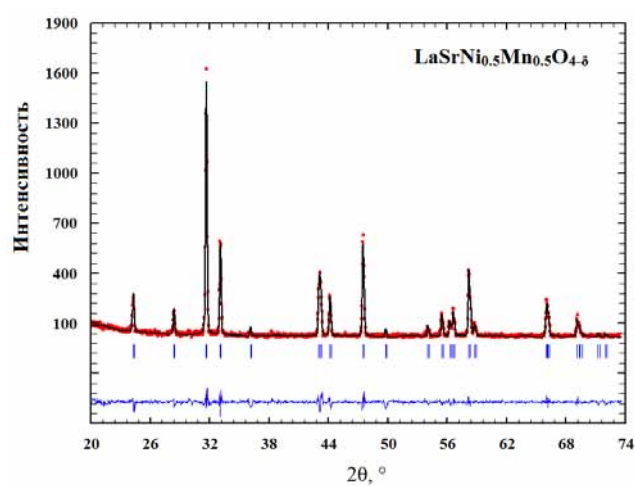
Фазовый состав неоднородных образцов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$

Образец	Фазовый состав
$\text{LaSrNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{LaSrNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$ (пр. гр. $I4/mmm$); La_2O_3 (пр. гр. $P-3m1$)
$\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$ (пр. гр. $I4/mmm$); La_2O_3 (пр. гр. $P-3m1$)
$\text{LaSrNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{LaSrNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{4-\delta}$ (пр. гр. $I4/mmm$); SrMnO_3 (пр. гр. $P63/mmc$); $\text{Sr}_2\text{MnO}_{3.605}$ (пр. гр. $P21/c$); $\text{LaMnO}_{2.78}$ (пр. гр. $Pnma$)

Исходя из результатов РФА и данных, представленных в таблице 2.1.1 и 2.1.3, следует отметить, что при повышении концентрации Sr в соединениях $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ вероятность получения однофазного образца понижается и необходим более тщательный подбор технологии и условий синтеза для составов с $x \geq 1$.

Для уточнения профильных параметров и параметров элементарных ячеек $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ применяли бесструктурный метод Ле-Бейла, который выполнялся в программе FullProf. Уточненные дифрактограммы приведены на рис. 4.1.1.

Уточненные профильные параметры структуры $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ приведены в таблице 2.1.4, а построенные зависимости параметров элементарной ячейки от концентрации допантов показаны на рис. 2.1.2.



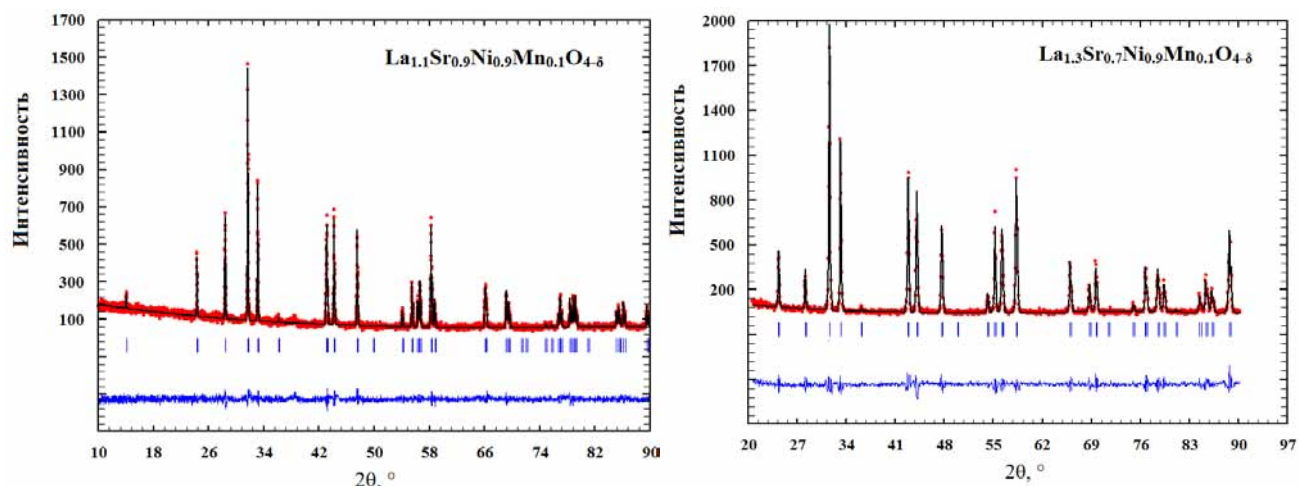


Рис. 2.1.1. Результаты обработки дифрактограмм по методу Ле-Бейла для однофазных $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ ($x=0.7, 0.8, 0.9, 1$; $y=0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7$; пр. гр. $I4/mmm$): точки – данные эксперимента, верхняя сплошная линия – теоретический спектр, нижняя сплошная линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.

Таблица 2.1.4.

Уточненные параметры элементарной ячейки для твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ пр. гр. $I4/mmm$

	$a=b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
$\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$	3.8269(5)	12.5628(2)	183.98(9)
$\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$	3.8429(9)	12.5604(7)	185.50(1)
$\text{LaSrNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$	3.8427(1)	12.5763(6)	185.70(8)
$\text{LaSrNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	3.8030(5)	12.4900(5)	180.64(6)
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	3.8188(5)	12.6114(7)	183.91(6)
$\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	3.8132(7)	12.6581(9)	184.06(3)
$\text{La}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	3.8224(6)	12.5565(1)	183.46(6)
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{4-\delta}$	3.8208(4)	12.6271(5)	184.34(1)

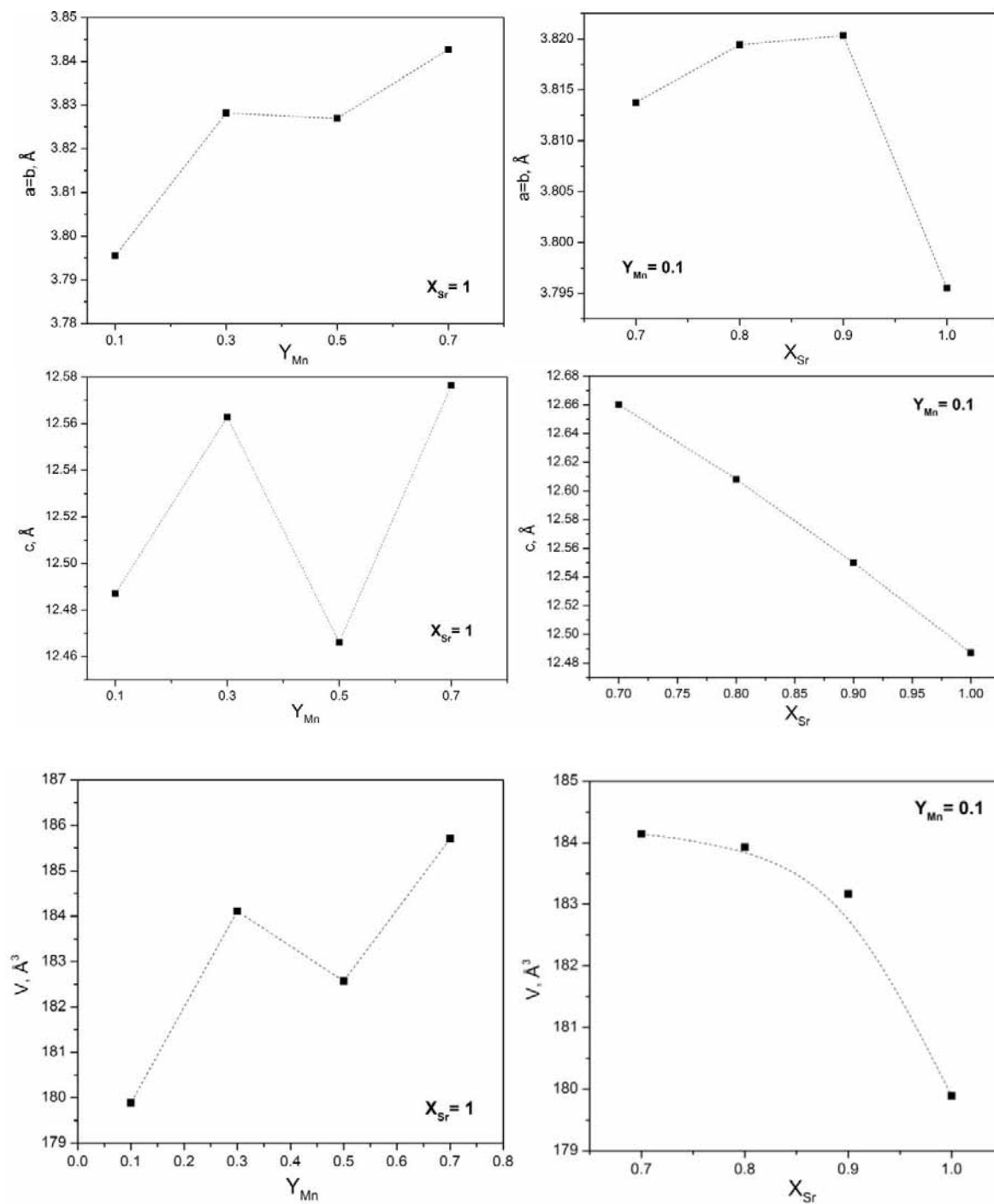


Рис 2.1.2. Изменение параметров элементарной ячейки $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Mn_yO_{4-\delta}$ в зависимости от относительной концентрации допанта.

Как видно из рис 2.1.2 увеличение концентрации марганца в $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Mn_yO_{4-\delta}$ приводит к нелинейному росту объема элементарной ячейки, тогда как увеличение концентрации стронция, наоборот, уменьшает объем. Такое поведение можно объяснить,

если принять во внимание размерный фактор и влияние кислородной нестехиометрии на среднюю степень окисления *3d*-переходных металлов.

Таблица 2.1.5 - Сравнение ионных радиусов марганца, никеля (к.ч. 6), лантана и стронция (к.ч. 12) [1]

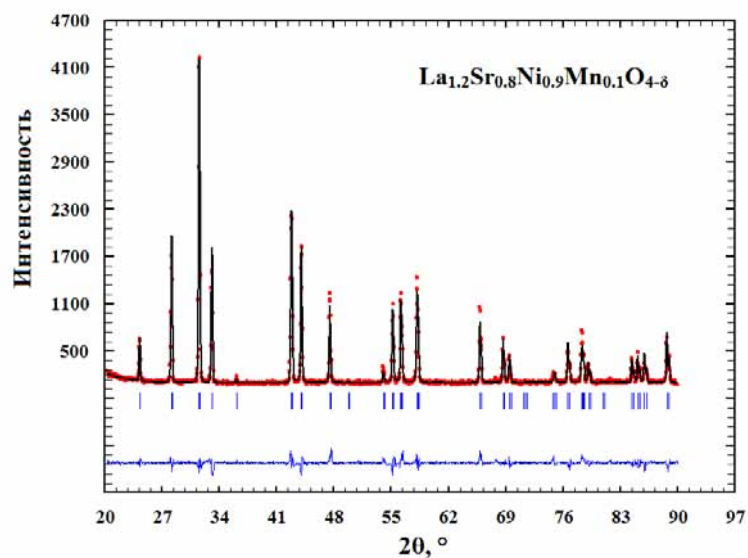
$R_{ion}, \text{\AA}$	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Mn^{4+}	Ni^{2+}	Ni^{3+}	La^{3+}	Sr^{2+}
HS	0.830	0.645	0.390	0.690	0.600	1.36	1.44
LS	0.670	0.580			0.560		

В [8] было показано, что в $LaSrNi_{0.5}Mn_{0.5}O_{4-\delta}$ марганец и никель находятся в высокоспиновом состоянии и степени окисления +3. В [9] также отмечалось, что равновесие реакции ($Ni^{II} + Mn^{IV} = Ni^{III} + Mn^{III}$) в значительной степени зависит от концентрации марганца, температуры синтеза и степени атомного упорядочения. Отсюда можно предположить, что возрастание объема элементарной ячейки $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Mn_yO_{4-\delta}$ при повышении концентрации марганца обусловлено большим радиусом высокоспинового Mn^{3+} (0.645 Å) по сравнению с высокоспиновым Ni^{3+} (0.600 Å). Уменьшение объема при $y=0.5$, вероятно, обусловлено равенством концентраций марганца и никеля, в результате чего равновесие реакции смещается влево и радиус марганца значительно уменьшается.

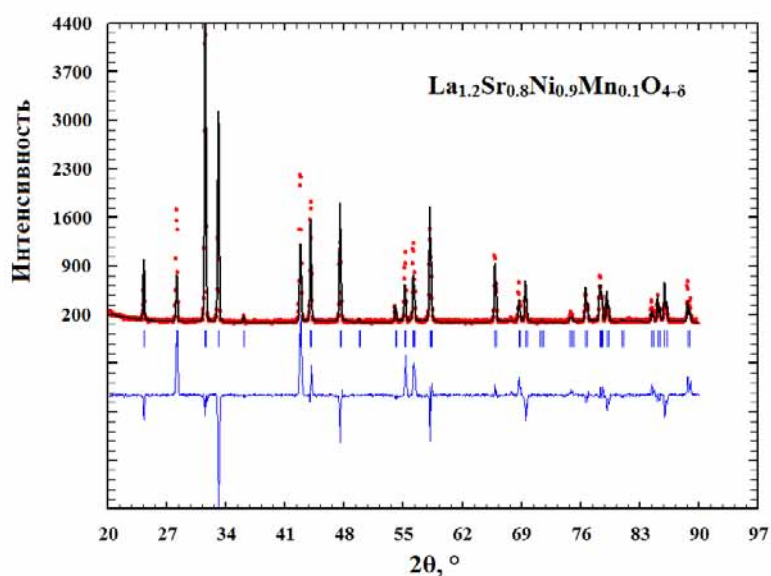
Как видно из таблицы 2.1.5 ионный радиус Sr^{2+} больше ионного радиуса La^{3+} . Уменьшение объема элементарной ячейки здесь может быть связано с тем, что при введении стронция в подрешетку лантана возникающий отрицательный заряд может компенсироваться за счет увеличения кислородной нестехиометрии (увеличение концентрации V_o^{**}) и/или за счет увеличения средней степени окисления *3d*-переходных металлов. Увеличение зарядового состояния марганца и никеля, согласно таблице 4.5, приводит к заметному уменьшению радиусов соответствующих ионов.

Также следует отметить, что для большинства полученных в данной работе образцов характерна преимущественная ориентация кристаллитов (в независимости от технологии синтеза), значительно затрудняющая интерпретацию экспериментальных

данных и требующая учета при исследовании кристаллической структуры. На рис. 2.1.3 приведены дифрактограммы для $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда с учетом (*а*) и без учета преимущественной ориентации (*б*).



а



б

Рис.2.1.3 - Результаты обработки дифрактограммы по методу Ритвелда для сложного оксида $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$: *а* – с учетом преимущественной ориентации; *б* – без учета преимущественной ориентации (точки – данные эксперимента, верхняя сплошная линия – теоретический спектр, нижняя сплошная линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой)

Согласно литературным данным [8] соединения $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ вообще не могут быть получены без преимущественной ориентации кристаллитов в направлении [001]. В данной работе без преимущественной ориентации получены составы $\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$. Параметры структуры, уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда, представлены в таблице 2.1.6.

Таблица 2.1.6

Структурные параметры сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ с $x=0.8, 1$; $y=0.1, 0.3$; пр. гр. $I4/mmm$; [La/Sr – (0, 0, Z); Ni/Mn – (0, 0, 0); O1 – (0, 0.5, 0); O2 – (0, 0, Z)]

	$\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$	$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$
$a=b, \text{\AA}$	3.8435(5)	3.8198(5)
$c, \text{\AA}$	12.5605(7)	12.6115(7)
$V, \text{\AA}^3$	185,55(1)	184.01(3)
Z (La)	0.3608(7)	0.3616(5)
Z (Sr)	0.3608(7)	0.3616(5)
Z (O2)	0.1714(8)	0.1674(3)

Как видно из таблиц 2.1.4 и 2.1.6 значения параметров кристаллической структуры $\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ близки для двух методов анализа.

2.2 Кислородная нестехиометрия $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$

Кислородная нестехиометрия $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ была исследована как функция температуры $\delta = f(T)$ на воздухе для двух составов $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ в интервале температур 30-1100°C методом ТГА.

В ходе термогравиметрического анализа были получены зависимости изменения массы образцов от температуры. Экспериментальные изменения массы для исследуемых составов представлены на рис 2.2.1.

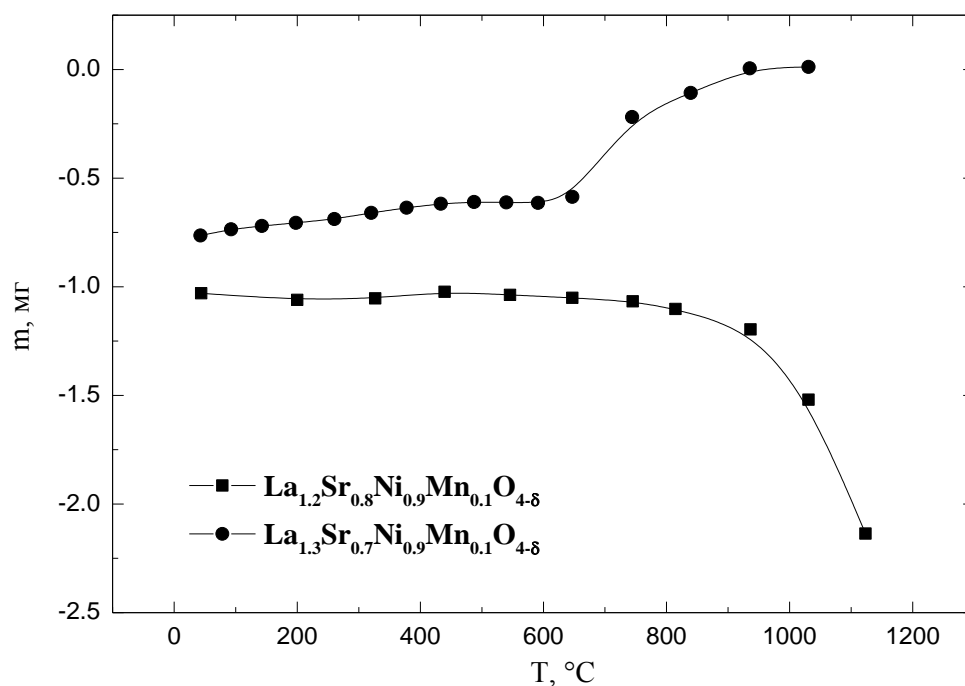


Рис. 2.2.1 - Изменение массы образцов $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ от температуры на воздухе

Как видно из рис. 2.2.1 изменение массы образцов не превышает 2.2 мг. Изменение массы для состава $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ при температуре больше 600°C вообще лежит в области систематической погрешности прибора, что выражается в увеличении массы при повышении температуры и что, в свою очередь, противоречит физическому смыслу. В сравнении с недопированным $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ изменения массы $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ при повышении температуры очень малы (см. рис. 2.2.2 ниже). Заметное изменение массы $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ начинается при температурах выше 800°C .

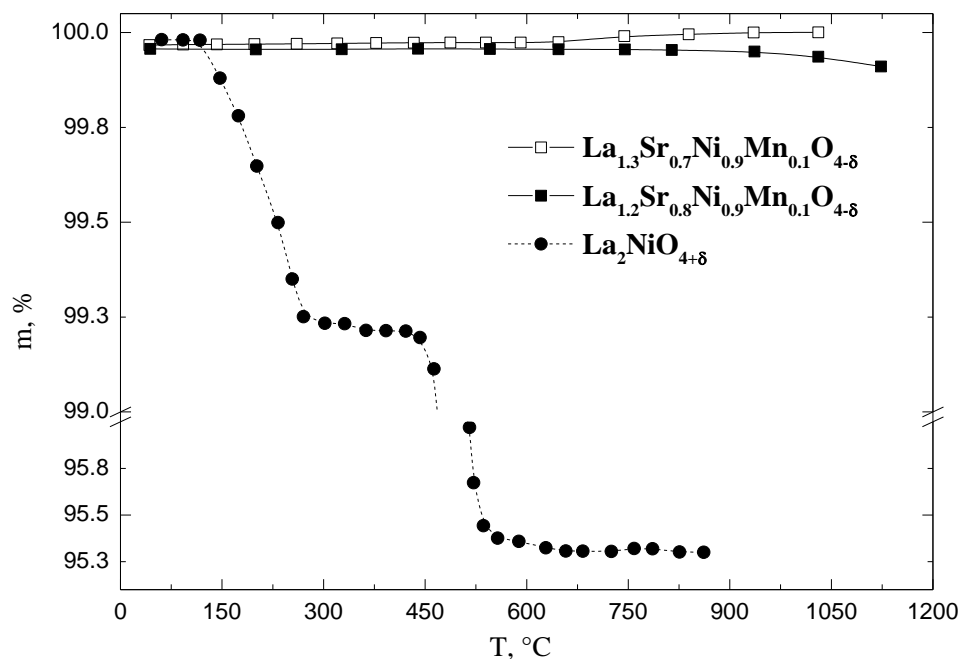


Рис. 2.2.2. Сравнение изменений масс $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [10], $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.3}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ при повышении температуры (на воздухе).

Из полученных результатов ТГА рассчитана температурная зависимость кислородной нестехиометрии для состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ (с учетом абсолютного значения, которое будет представлено ниже). Зависимость приведена на рис. 2.2.3 в сравнении с недопированным $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$.

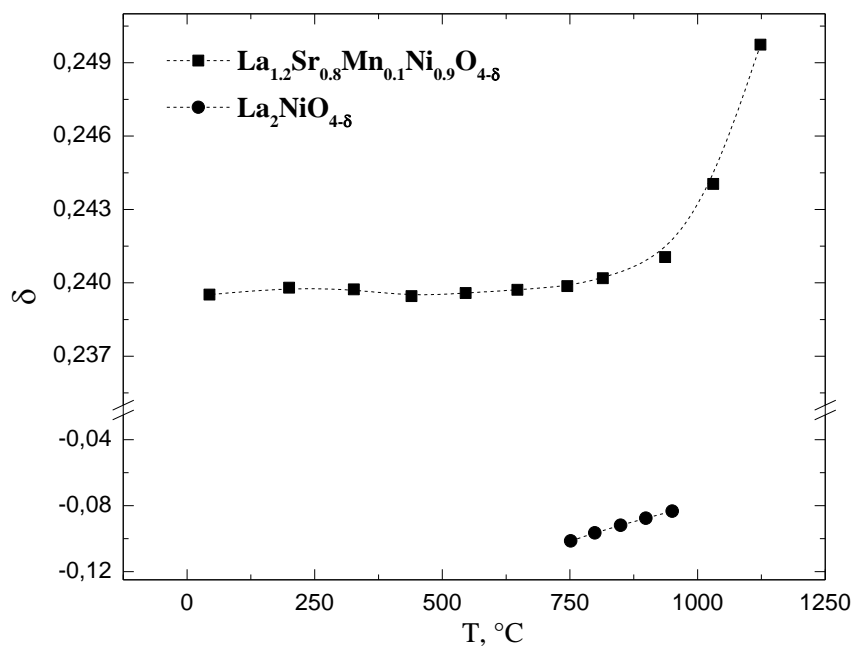


Рис. 2.2.3. Изменение кислородной нестехиометрии $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ [11] от температуры на воздухе.

Из рис. 2.2.3 видно, что нестехиометрия $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ как и в недопированном $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ возрастает с температурой, однако имеет положительное значение и гораздо больше по модулю. Отсюда можно предположить, что кислородная проводимость в $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ осуществляется преимущественно через кислородные вакансии перовскитных слоев и концентрация междоузельного кислорода в (по сравнению с концентрацией кислородных вакансий) мала. В [12] было показано, что кислородный транспорт через кислородные вакансии в недопированном $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ также достаточной высокий как и в случае междоузельного кислорода, однако энергии активации переноса значительно увеличиваются при введении допантов в В-подрешетку.

Абсолютное значение кислородной нестехиометрии было определено для составов: $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrMn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrMn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{LaSrMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$. Как было показано в [8], $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ полностью не восстанавливаются в токе чистого водорода, поэтому для определения абсолютного значения использовали данные обратного дихроматометрического титрования.

В ходе титрования $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ были определены средние степени окисления катионов В-подрешетки - $z_{\text{эксн}}$. Теоретическая степень окисления катионов В-подрешетки для данного состава определяется по формуле:

$$z_{\text{теор}} = z_{\text{Mn}} \cdot n_{\text{Mn}} + z_{\text{Ni}} \cdot n_{\text{Ni}} \quad (2.1)$$

где, n_{Mn} и n_{Ni} - содержание марганца (1-y) и никеля (y) в оксиде $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$; а z_{Mn} и z_{Ni} - устойчивые степени окисления марганца и никеля в сложных оксидах [13,14].

Значения $z_{\text{эксн}}$ и δ были рассчитаны соответственно по следующим формулам:

$$z = \frac{\left(\frac{m_{\text{с.м.}}}{M_{\text{с.м.}}} - 0.001(N \cdot V)_{\text{дих}}\right) M_{\text{окс}}}{(n_{\text{Mn}} + n_{\text{Ni}}) m_{\text{окс}}} + 2 \quad (2.2)$$

$$\delta = 4 - \frac{3n_{La} + 2n_{Sr} + Z(n_{Mn} + n_{Ni})}{2} \quad (2.3)$$

где, $m_{c.m.}$ - навеска соли Мора, $M_{c.m.}$ - молярная масса соли Мора, г/моль; N_{dix} – нормальность раствора дихромата калия г-экв/л; V_{dix} – объем раствора дихромата калия в точке эквивалентности, мл; $m_{окс}$ - навеска исследуемого оксида; $M_{окс}$ - молярная масса исследуемого оксида; $n_{La}, n_{Sr}, n_{Mn}, n_{Ni}$ - содержание элемента в оксиде.

Результаты титрования приведены в таблице 2.2.8. Как видно из таблицы 2.2.8 увеличение концентрации стронция значительно повышает нестехиометрию $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Mn_yO_{4-\delta}$, в то время как увеличение количества марганца создает обратный эффект, хотя и выраженный в меньшей степени. Это связано с тем, что стронций имеет постоянную степень окисления +2 и, как следствие, в позиции La^{3+} будет иметь относительный отрицательный заряд Sr_{La}' , который частично компенсируется за счет образования положительно заряженных вакансий кислорода с концентрацией, равной δ , или за счет увеличения средней степени окисления металлов В-подрешетки [15].

Таблица 2.2.8 - Результаты дихроматометрического титрования

Соединение	$z_{теор.}$	$z_{эксп}$	δ
$La_{1.3}Sr_{0.7}Mn_{0.1}Ni_{0.9}O_{4-\delta}$	2,1	2,3	0,18
$La_{1.2}Sr_{0.8}Mn_{0.1}Ni_{0.9}O_{4-\delta}$	2,1	2,3	0,23
$La_{1.1}Sr_{0.9}Mn_{0.1}Ni_{0.9}O_{4-\delta}$	2,1	2	0,47
$LaSrMn_{0.1}Ni_{0.9}O_{4-\delta}$	2,1	2,1	0,45
$LaSrMn_{0.3}Ni_{0.7}O_{4-\delta}$	2,3	2,3	0,35
$LaSrMn_{0.5}Ni_{0.5}O_{4-\delta}$	2,5	2,4	0,31

Известно, что в никель и марганец, как $3d$ -переходные металлы характеризуются переменной степенью окисления и в $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Mn_yO_{4-\delta}$ могут находиться в различных окислительных состояниях (Ni^{2+} , Ni^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+}) [8,9]. Для никеля более характерна

степень окисления +2, а для марганца, как более электроположительного элемента - +3 и +4. Поэтому влияние марганца на значение кислородной нестехиометрии в сложных оксидах $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ на качественном уровне противоположно влиянию стронция. В количественном отношении это выражается менее существенно из-за переменных степеней окисления никеля и марганца.

Следует также отметить, что средние степени окисления $z_{\text{теор.}}$ и $z_{\text{эксп}}$ в таблице 2.2.8 достаточно близки по значению, а для составов $\text{LaSrMn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{LaSrMn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$ - равны. Равенство $z_{\text{теор.}}$ и $z_{\text{эксп}}$ может свидетельствовать о том, что металлы В-подрешетки в этих сложных оксидах находятся в устойчивых степенях окисления, что должно приводить к небольшим значениям электропроводности в сравнении с другими составами.

2.3 Электротранспортные свойства сложных оксидов в системе



Электропроводность и термо-эдс

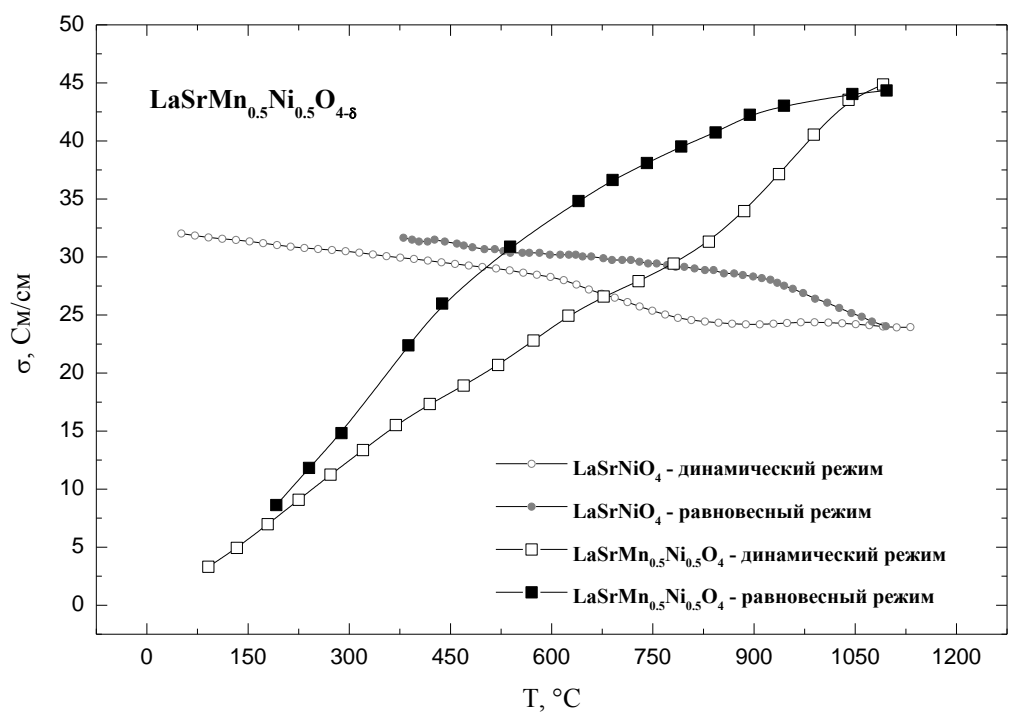
Общую электропроводность однофазных сложных оксидов $\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ как функцию температуры и парциального давления кислорода измеряли на воздухе одновременно с термо-эдс. Характеристики исследуемых образцов (кристаллическая структура и относительная плотность) представлены в таблице 2.3.1.

Таблица 2.3.1.

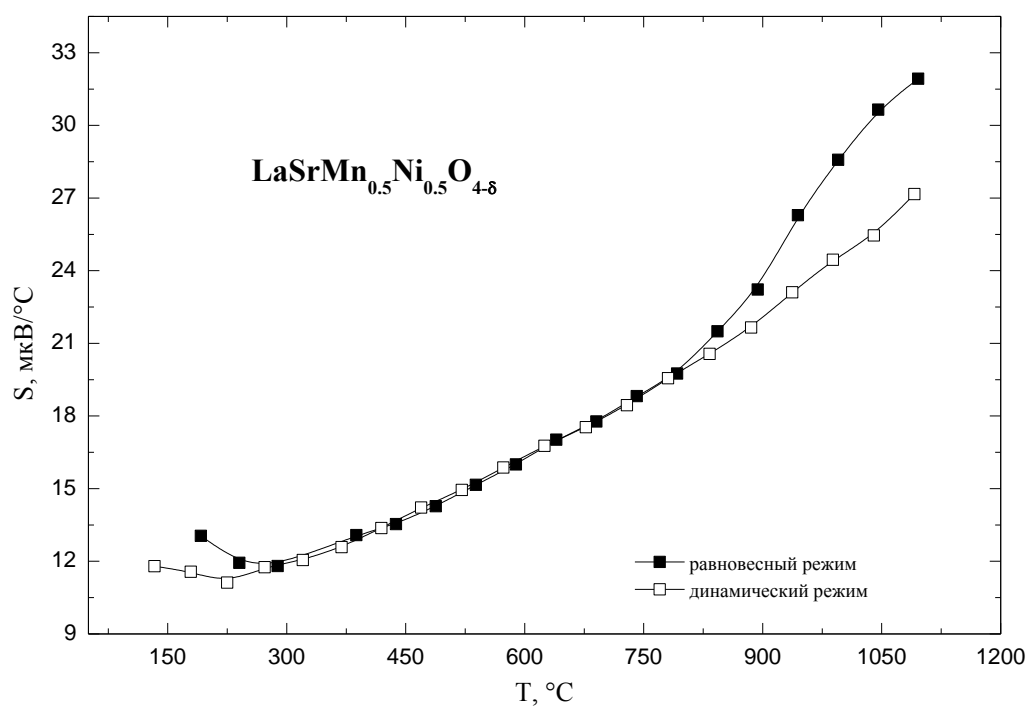
Свойства спечённых поликристаллических образцов для измерения электропроводности и термо-эдс

Состав	Параметры элементарной ячейки	Относительная плотность, % $\rho_{\text{отн}} = 100 \times \frac{\rho_{\text{факт}}}{\rho_{\text{теор}}}$
$\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$	$I4/mmm$; $a=b=3.8269$; $c=12.5628$	82
$\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$	$I4/mmm$; $a=b=3.8429$; $c=12.5604$	84
$\text{LaSrNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	$I4/mmm$; $a=b=3.7955$; $c=12.4661$	85
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	$I4/mmm$; $a=b=3.8198$; $c=12.6115$	90
$\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	$I4/mmm$; $a=b=3.8137$; $c=12.6602$	91

Полученные экспериментальные данные удельной электропроводности и коэффициентов Зеебека на воздухе представлены на рис. 2.3.1-2.3.5 в виде зависимостей $\sigma=f(T)$ и $S=f(T)$ (в равновесном и динамическом режимах) соответственно.



a)



б)

Рис. 2.3.1 - Экспериментальная зависимость общей удельной электропроводности (a) и коэффициента Зеебека (б) от температуры для сложного оксида $\text{LaSrMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$.

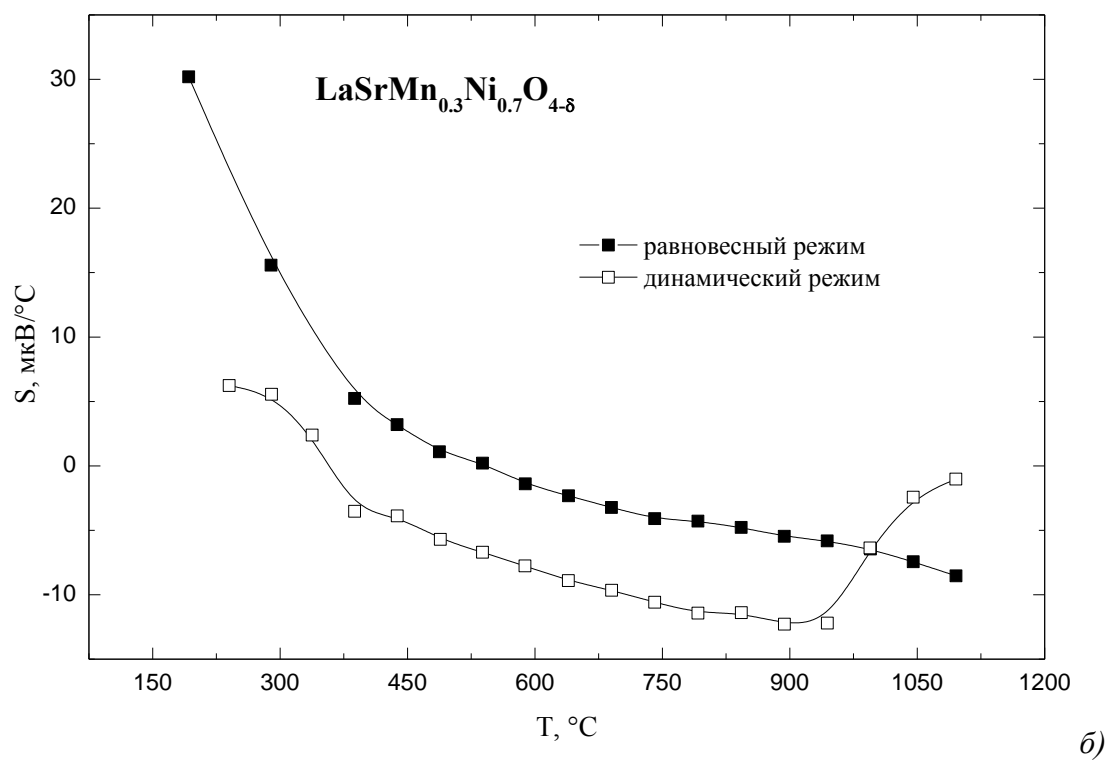
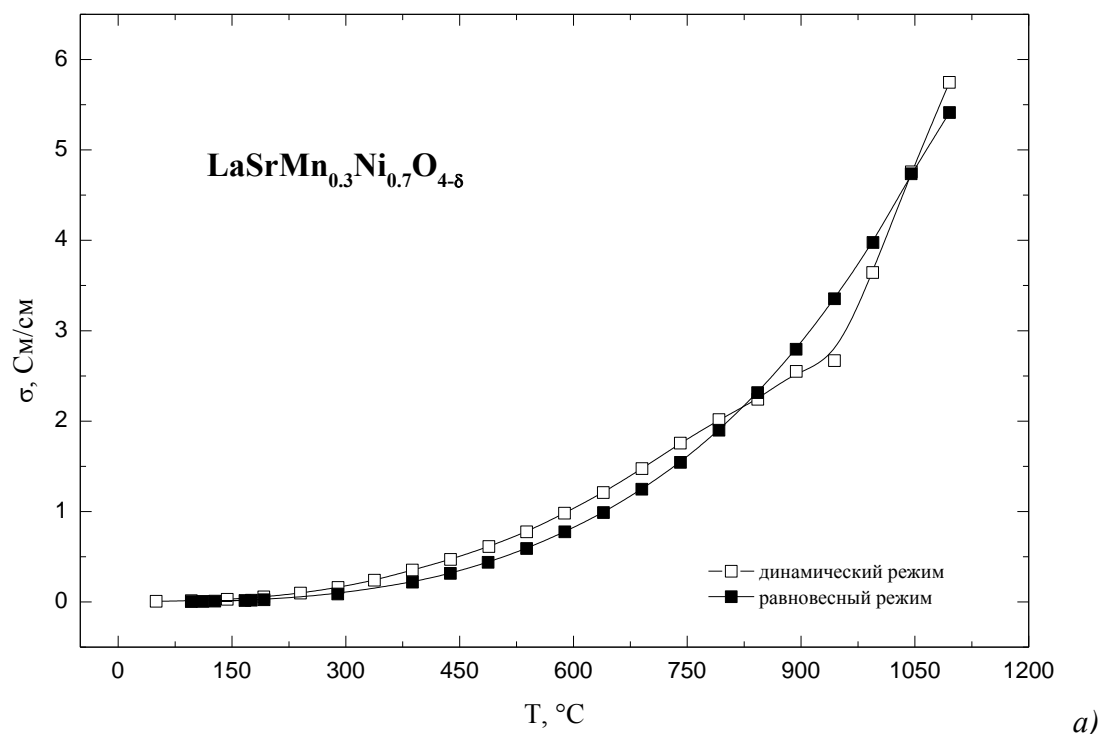
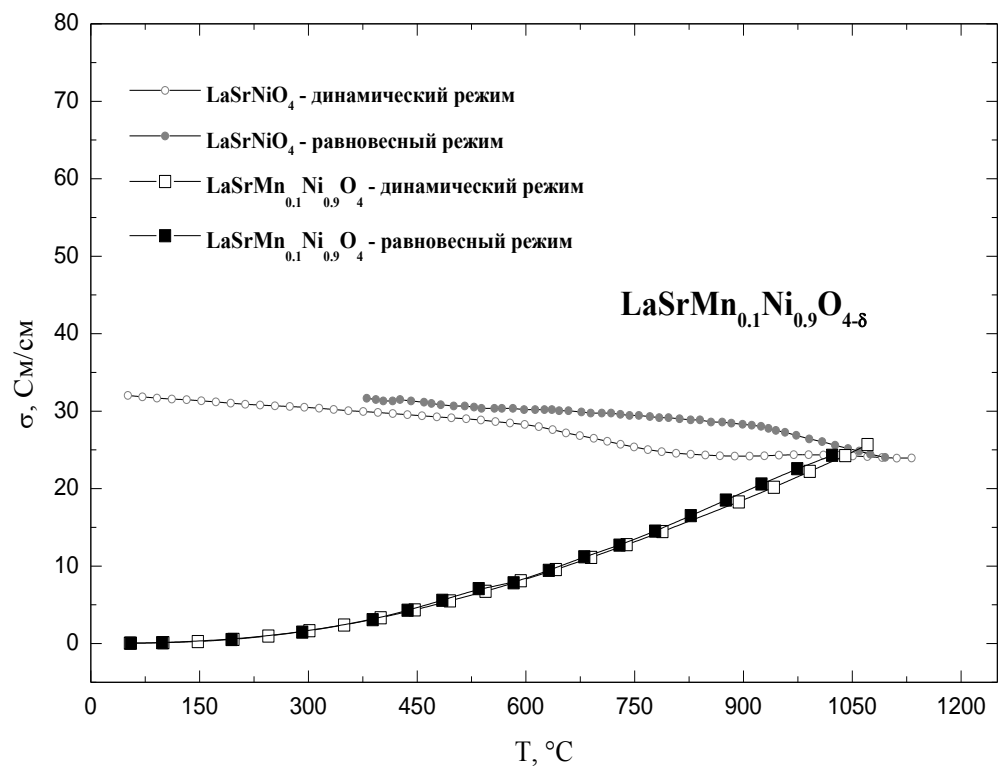
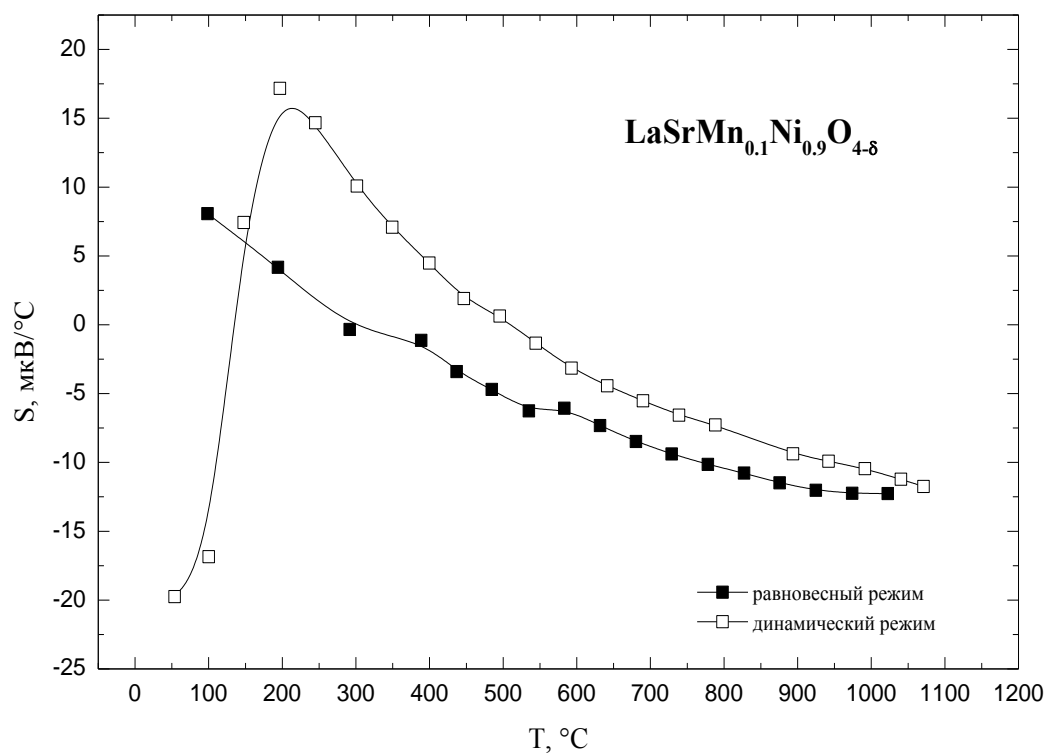


Рис. 2.3.2 - Экспериментальная зависимость общей удельной электропроводности (а) и коэффициента Зеебека (б) от температуры для сложного оксида $\text{LaSrMn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$.

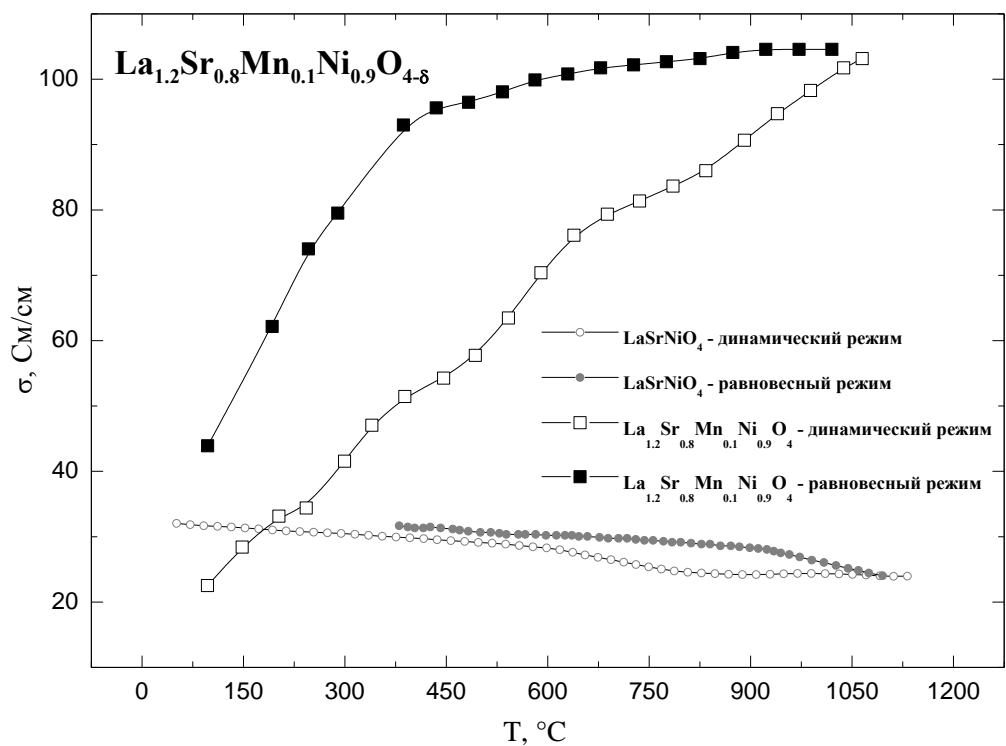


a)

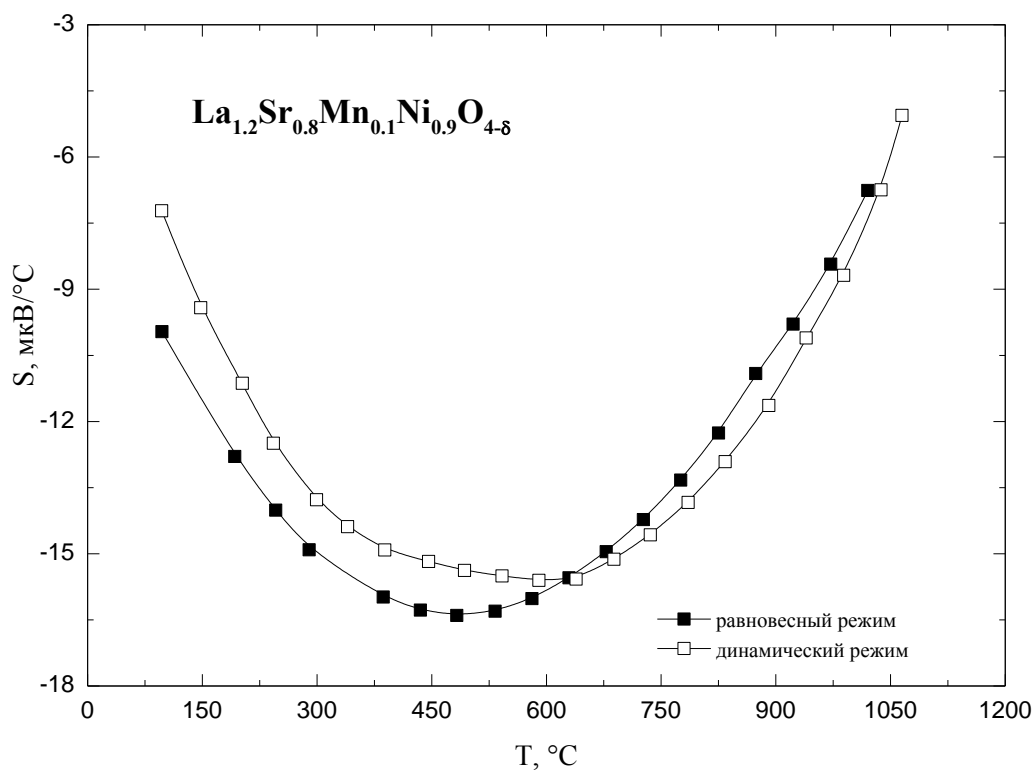


б)

Рис. 2.3.3 - Экспериментальная зависимость общей удельной электропроводности (a) и коэффициента Зеебека (б) от температуры для сложного оксида $\text{LaSrMn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_{4-\delta}$.

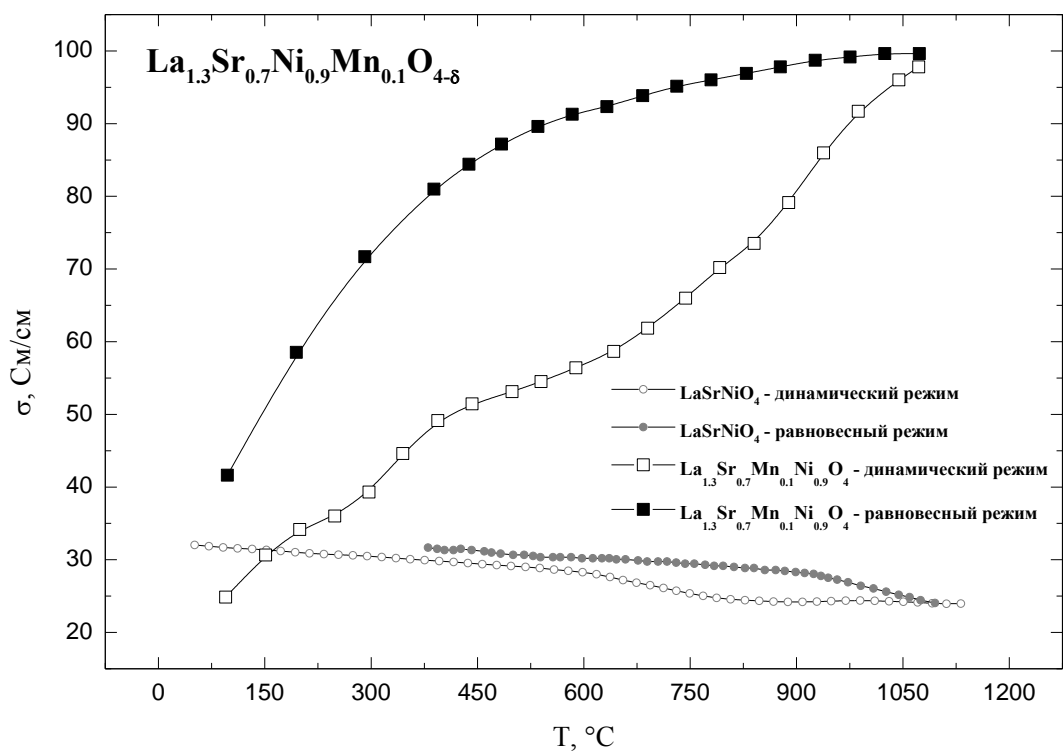


a)

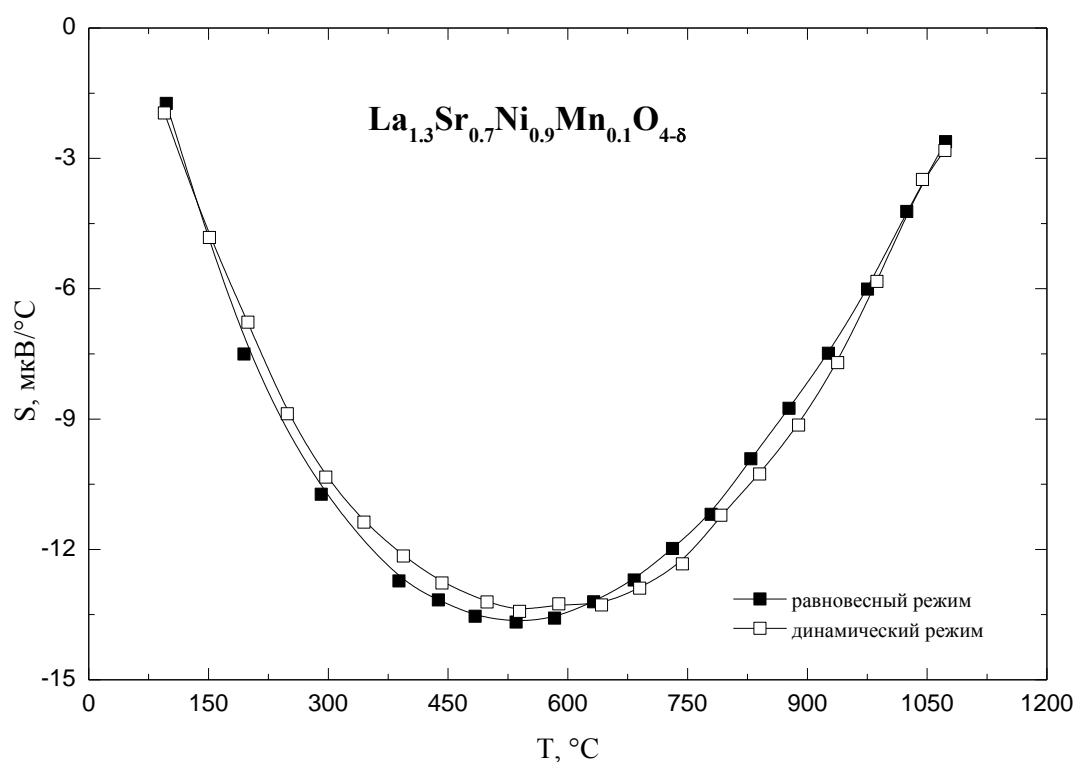


б)

Рис. 2.3.4 - Экспериментальная зависимость общей удельной электропроводности (a) и коэффициента Зеебека (б) от температуры для сложного оксида $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_{4-\delta}$.



a)



б)

Рис. 2.3.5 - Экспериментальная зависимость общей удельной электропроводности (a) и коэффициента Зеебека (б) от температуры для сложного оксида La_{1.3}Sr_{0.7}Mn_{0.1}Ni_{0.9}O_{4-δ}.

Из представленных графиков видно, что все исследуемые составы имеют полупроводниковый характер проводимости во всем исследуемом температурном интервале (электропроводность значительно возрастает с температурой) в отличие от недопированного в В-подрешетку сложного оксида LaSrNiO_4 [15], имеющего квазиметаллический характер проводимости. Максимальные значения электропроводности получены для образцов $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_{4-\delta}$, минимальное значение для $\text{LaSrMn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_{4-\delta}$. Следует отметить, что для составов с большой электропроводностью высокие значения сохраняются в широком температурном интервале, что немаловажно при использовании их в качестве электродов в электрохимических устройствах. Для большинства образцов наблюдается температурный гистерезис электропроводности, свидетельствующий о долгом времени установления равновесия в этих образцах.

Экспериментальные данные по термо-эдс представлены в виде температурных зависимостей коэффициентов Зеебека. Как видно из температурных зависимостей коэффициенты Зеебека принимают, главным образом, отрицательные значения и уменьшаются с увеличением температуры. Значения не превышают $-30 \text{ мкВ/}^\circ\text{C}$.

Как известно из данных по кислородной проницаемости [17-19] вклад ионной проводимости в общую электропроводность этих соединений является очень малым. Поэтому с высокой долей вероятности можно предположить, что исследуемые сложные оксиды являются преимущественно электронно-дырочным проводниками. Из данных по температурной зависимости коэффициентов Зеебека также видно, что в некоторых случаях преобладает электронная проводимость n -типа, тем не менее, значения находятся вблизи нуля (то есть концентрации электронов и дырок приблизительно равны) и точно сказать, о том за счет каких носителей преимущественно осуществляется проводимость пока нельзя.

Для интерпретации экспериментальных данных, рассматривая сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{4-\delta}$ как ионные примесные нестехиометрические кристаллы, можно предположить прыжковый поляронный механизм проводимости. В рамках этого механизма (в случае для поляронов малого радиуса) электропроводность и термо-эдс описываются следующими полуэмпирическими выражениями [20-22]:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{RT}\right) \quad (2.4)$$

$$S_{\pm} = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{E_{\alpha}}{RT} + B \right) \quad (2.5)$$

где A и B – константы определяемые из эксперимента и не зависящие от температуры, E_{σ} и E_{α} – энергии активации проводимости и термо-эдс соответственно.

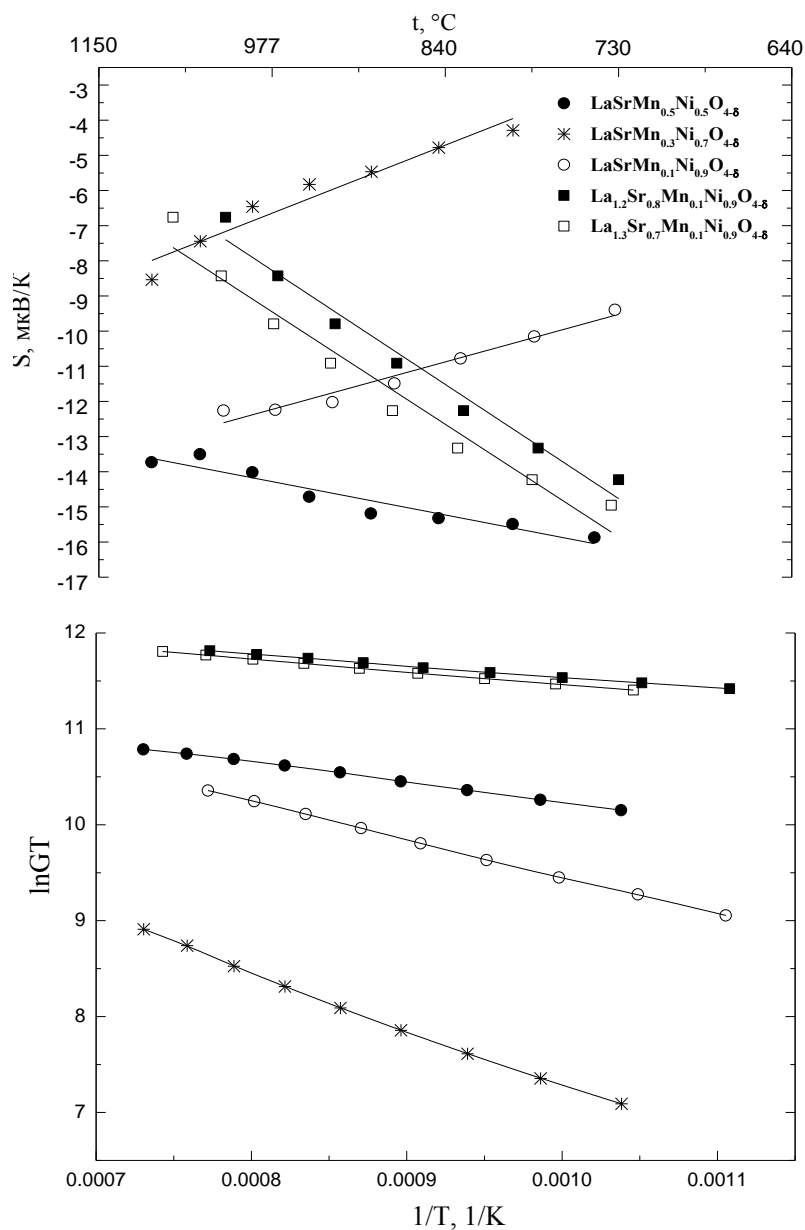


Рис. 2.3.6 - Температурные зависимости $\ln(\sigma T)=f(1/T)$ и $S=f(1/T)$ для определения энергий активации E_{σ} и E_{α} сложных оксидов $La_{2-x}Sr_xNi_{1-y}Mn_yO_{4-\delta}$

Исходя из предположения о прыжковом механизме проводимости поляронами малого радиуса можно оценить энергию прыжка полярона:

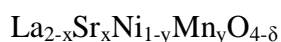
$$W = E_{\sigma} - E_{\alpha} \quad (2.6)$$

В случае равенства энергий активации электропроводности и термо-эдс ($W = 0$) электронный транспорт будет осуществляться за счет поляронов большого радиуса.

Энергии активации электропроводности и термо-эдс были рассчитаны для всех исследуемых составов исходя из выражений 2.4 и 2.5 и температурных зависимостей на рис. 2.3.6. Значения определены для интервала температур 730-1150°C (хотелось бы отметить, что для зависимости $\ln(\sigma T) = f(1/T)$ наблюдается линейный характер во всем исследованном температурном диапазоне 100-1150°C). Как видно из рис. 2.3.6 в рассмотренном температурном интервале зависимости имеют линейный вид. Энергия прыжка полярона рассчитана из 2.6. Полученные данные представлены в таблице 2.32.

Таблица 2.3.2.

Энергетические параметры электронного транспорта на воздухе для сложных оксидов



Сложный оксид	Температурный интервал, °C	E_{σ} , кДж/моль	E_{α} , кДж/моль	W , кДж/моль
$\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$	730-1150	20.194	-0.914	21.11
$\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$	730-1150	52.245	1.87	50.38
$\text{LaSrNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	730-1150	28.789	1.30	27.49
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	730-1150	9.055	-3.12	12.8
$\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$	730-1150	9.195	-3.08	12.28

Полученные результаты, представленные в таблице 2.3.2, свидетельствуют об активационном характере проводимости (энергия активации больше нуля). Энергия прыжка полярона W не равна нулю. Это подтверждает предположение о прыжковом механизме проводимости, осуществляемом согласно модели поляронов малого радиуса.

Уменьшение электропроводности в ряду $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$, происходит из-за увеличения энергии активации электропроводности, также как и энергии прыжка полярона, что, в свою очередь, может быть вызвано усилением локализации носителей заряда, то есть переходом *3d*-металлов в их устойчивые степени окисления.

Для сложного оксида $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ были получены зависимости электропроводности и термо-эдс от парциального давления кислорода (рис. 2.3.7). Из рис. 2.3.7 видно, что электропроводность сложного оксида $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ уменьшается при понижении парциального давления кислорода с выходом на некоторое постоянное значение. Снижение электропроводности невелико и она остается достаточно высокой по сравнению с недопированным La_2NiO_4 [17].

На зависимости коэффициентов Зеебека, в сравнении с электропроводностью, наблюдается обратная тенденция к увеличению значений при понижении парциального давления кислорода (P_{O_2}). Коэффициенты Зеебека, также как и электропроводность, выходят на некоторое постоянное значение в интервале умеренных P_{O_2} .

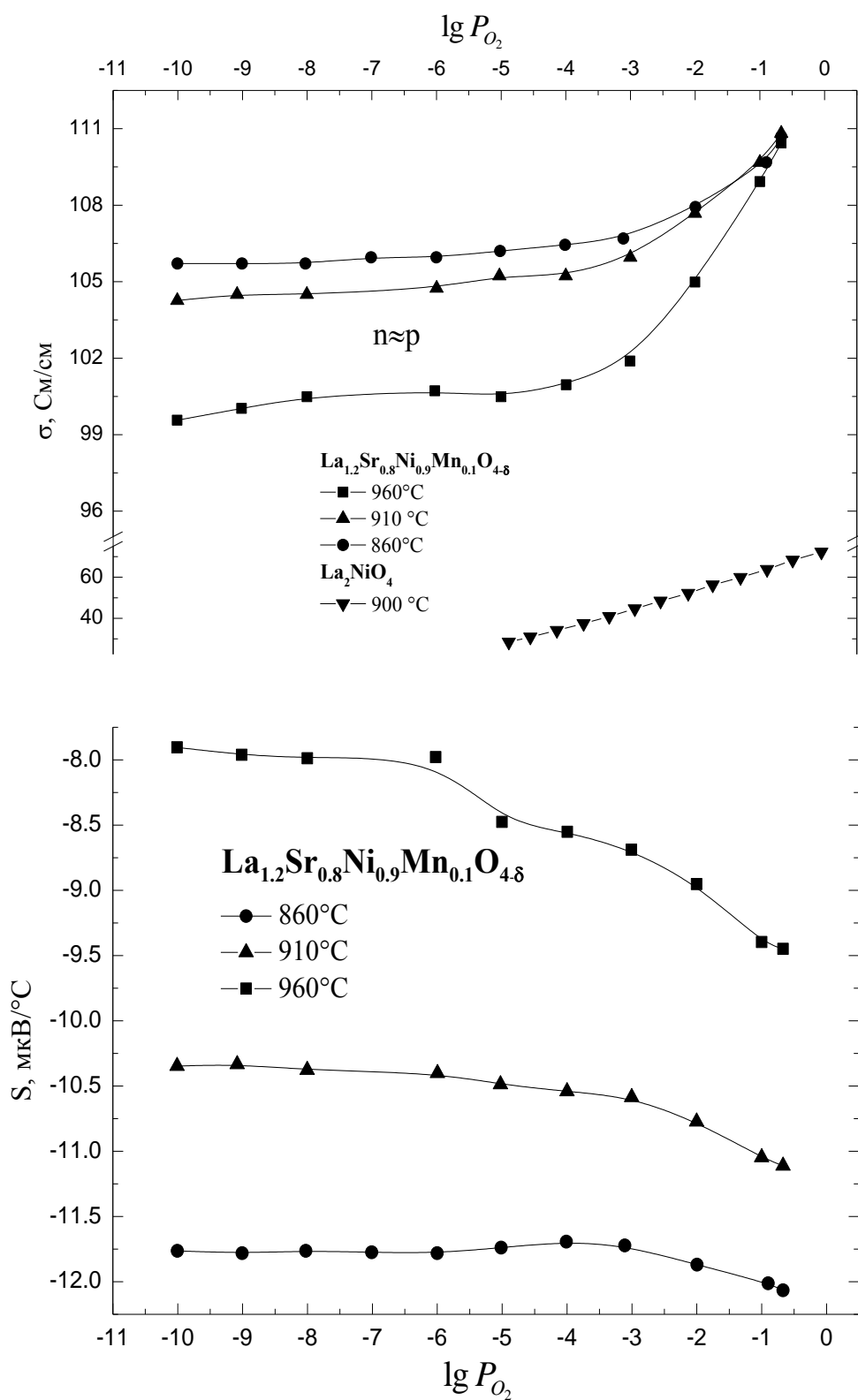


Рис. 2.3.7. Зависимость электропроводности и термо-эдс сложного оксида $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ от парциального давления кислорода, в сравнении с La_2NiO_4 [17]

Температурная зависимость электропроводности при пониженном парциальном давлении кислорода представлена на рис. 2.3.8.

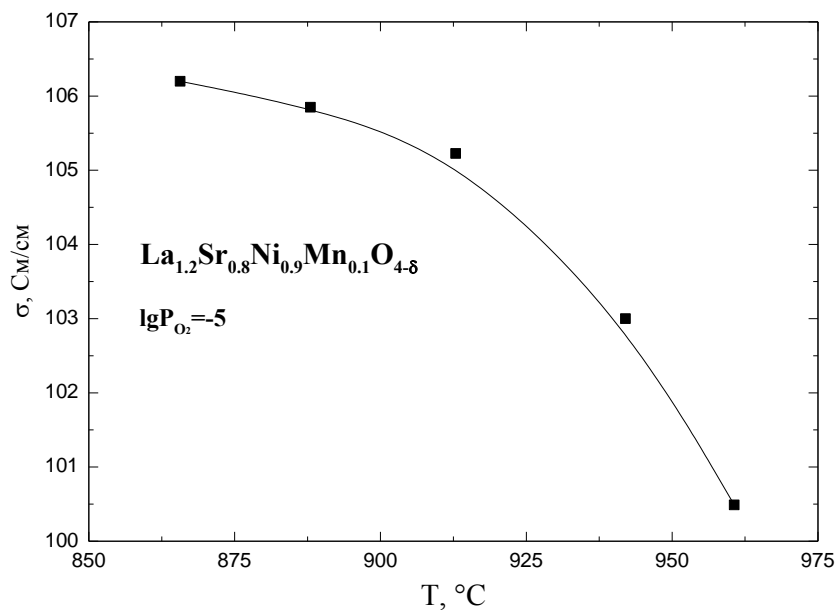


Рис. 2.3.8. Температурная зависимость электропроводности сложного оксида $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ при пониженном парциальном давлении кислорода

Следует отметить, что при пониженном P_{O_2} тип проводимости меняется с полупроводникового на квазиметаллический, который характерен для сложного оксида LaSrNiO_4 [16]. Объяснить такое поведение электропроводности и термо-эдс при понижении P_{O_2} можно записав выражение для коэффициента Зеебека в рамках модели поляронов малого радиуса (с учетом системы знаков использованной для расчета) [22Ошибка! Залкадка не определена.,23]:

$$S_+ = \frac{k}{e} \left(\ln \frac{\chi^+}{p} + \frac{Q^{*+}}{kT} \right) \quad (2.7)$$

- для электронных дырок

$$S_- = -\frac{k}{e} \left(\ln \frac{\chi^-}{n} + \frac{Q^{*-}}{kT} \right) \quad (2.8)$$

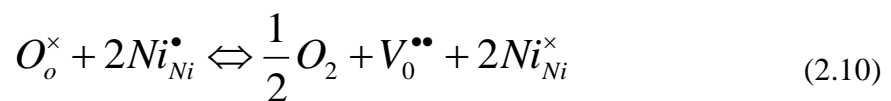
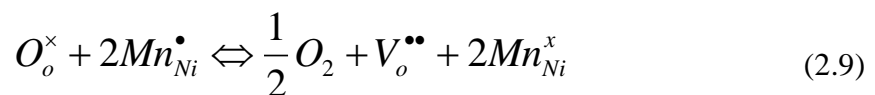
- для электронов.

В выражениях 2.7, 2.8 χ^+ и χ^- - колебательные составляющие дырок и электронов (при фиксированном составе кристалла являются постоянными величинами); Q^{*+} и Q^{*-} - теплоты переноса дырок и электронов (в первом приближении постоянные величины для данного вещества).

Из приведенных выражений можно предположить, что возрастание коэффициента Зеебека при понижении парциального давления кислорода ($T=\text{const}$) обусловлено уменьшением концентрации электронных дырок (2.7). При этом уменьшается электропроводность, откуда можно сделать вывод, что в данной области парциальных давлений ($0,21 \cdot 10^{-4}$ атм) преобладающими носителями заряда в $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ являются электронные дырки.

Одновременно с уменьшением концентрации электронных дырок растет относительная концентрация электронов (согласно 2.8). В результате, в области умеренных парциальных давлений кислорода концентрации электронов и дырок становятся приблизительно равными и на графике эта область представлена в виде плато.

В области высоких парциальных давлений ($\lg P_{\text{O}_2} = -1 \dots -4$) при понижении P_{O_2} можно предположить, выбрав за идеальный кристалл La_2NiO_4 , протекание следующих реакции:



Изменение типа проводимости на квазиметаллический (то есть уменьшение электропроводности с температурой при пониженных парциальных давлениях кислорода), вероятно, обусловлено возрастанием констант и скоростей протекания предложенных реакций при повышении температуры. Для более точного объяснения поведения электропроводности и термо-эдс при понижении P_{O_2} необходимо проведение дополнительных исследований.

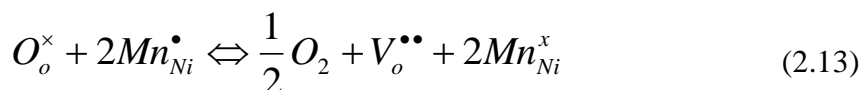
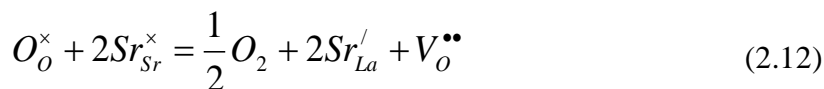
Результаты измерений кислородной нестехиометрии и электропроводности для $La_{1.2}Sr_{0.8}Ni_{0.9}Mn_{0.1}O_{4-\delta}$, при их совместном анализе, позволяют оценить подвижность электронных дырок (μ_h) на воздухе для данного сложного оксида.

Для расчета подвижности использовали следующее выражение:

$$\sigma \approx e \frac{np}{V} \mu_h \quad (2.11)$$

где, e - абсолютный заряд электрона; p - концентрация электронных дырок, на одну формульную единицу оксида; n - количество формульных единиц в элементарной ячейке оксида; V - объем элементарной ячейки; σ - электропроводность на воздухе (из предположения, что электронные дырки основные носителя заряда).

Концентрацию электронных дырок рассчитывали исходя из предположения следующей упрощенной модели дефектообразования, принимая за идеальный кристалл все тот же La_2NiO_4 :



где, $[Mn_{Ni}^{\bullet}] = p$.

Соответствующее уравнение электронейтральности тогда может быть записано как:

$$x = p + 2\delta \quad (2.14)$$

где, $x=0.8$ (количество Sr в $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$).

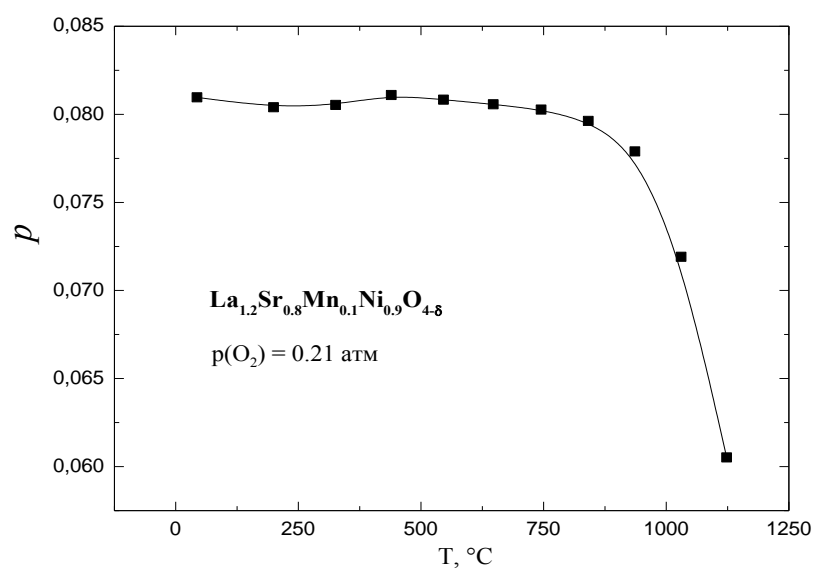


Рис. 2.3.9. Температурная зависимость концентрации электронных дырок для $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ на воздухе

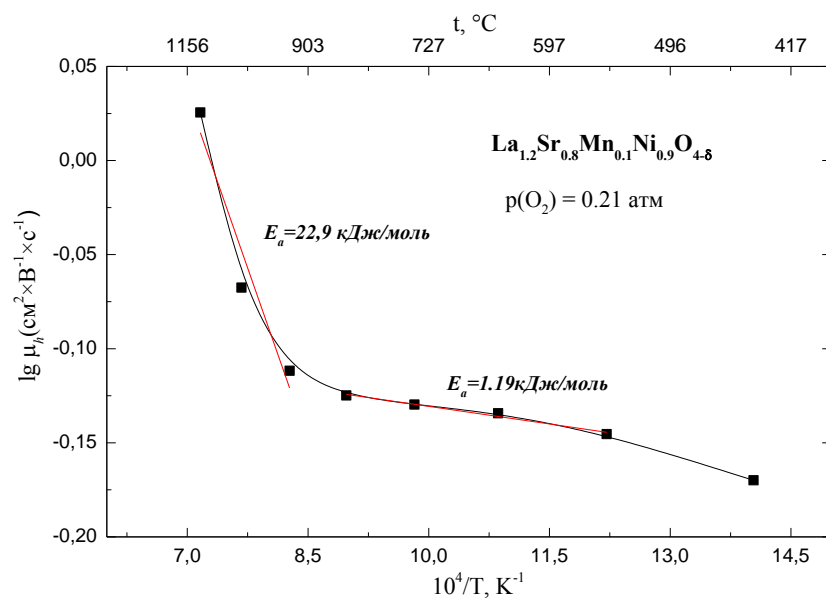


Рис. 2.3.10. Температурная зависимость подвижности электронных дырок для $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ на воздухе

Температурная зависимость подвижности электронных дырок в $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, рассчитанная по уравнению (2.11), представлена на рис. 2.3.10. Как видно из графика, подвижность имеет активационный характер, что хорошо согласуется с прыжковым механизмом проводимости по модели полярона малого радиуса. Из графиков также видно, что постоянное значение электропроводности при уменьшении концентрации основных носителей – электронных дырок, поддерживается за счет увеличения их подвижности.

Температурная зависимость подвижности имеет два прямолинейных участка, с различными энергиями активации подвижности. Такое изменение энергии активации может быть связано с изменением типа проводимости: с примесной на собственную, из-за резкого снижения концентрации основных носителей заряда. Отсюда также можно предположить, что основная часть активных носителей заряда обусловлена присутствием примесей в $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, которые, кроме того, значительно уменьшают локализацию этих носителей заряда ($E_a = 1.19$ кДж/моль).

Подвижности электронных дырок были также рассчитаны (по уравнению 2.11) при помощи данных температурных зависимостей термо-эдс (на воздухе) для составов $\text{LaSrNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$.

Концентрация электронных дырок в данном случае была определена из уравнения 2.7 и данных таблицы 2.3.2 в температурном интервале 730-1150°C. Результаты расчетов приведены на рисунках 2.3.11 и 2.3.12.

Из рисунка 2.3.11 видно, что концентрация электронных дырок в данном температурном интервале практически не изменяется при повышении температуры и только для составов $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ наблюдается небольшое уменьшение при температурах выше 800°C.

Температурные зависимости подвижностей электронных дырок (см. рис. 2.3.12) носят активационный характер, что также подтверждает механизм проводимости по модели полярона малого радиуса. Следует отметить, что энергии активации подвижностей для $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ в интервале температур 730-1150 °C, рассчитанные разными способами, близки по значению (см. рис. 2.3.10 и 2.3.12), что свидетельствует в пользу выбранной модели дефектообразования для $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$.

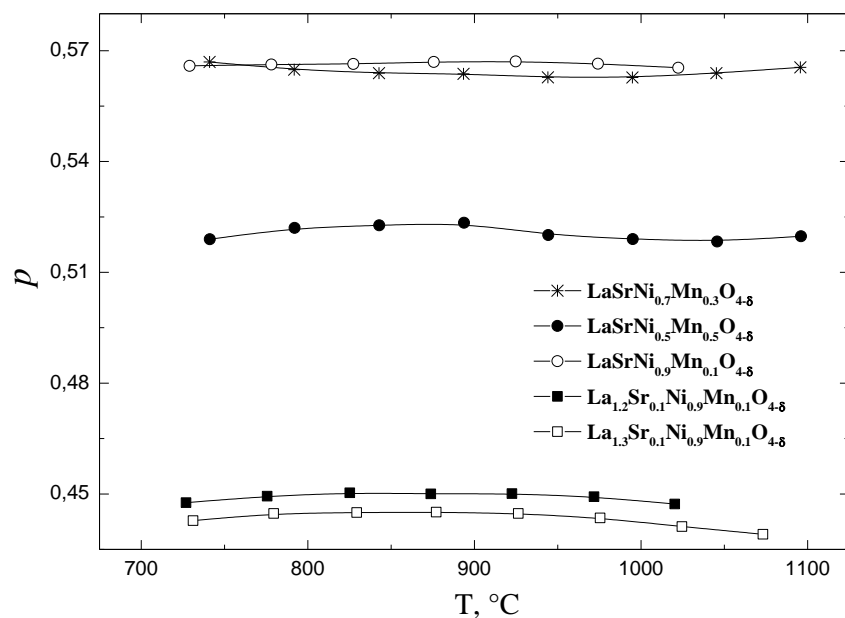


Рис. 2.3.11 - Температурная зависимость концентрации электронных дырок на воздухе для оксидов $\text{LaSrNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$

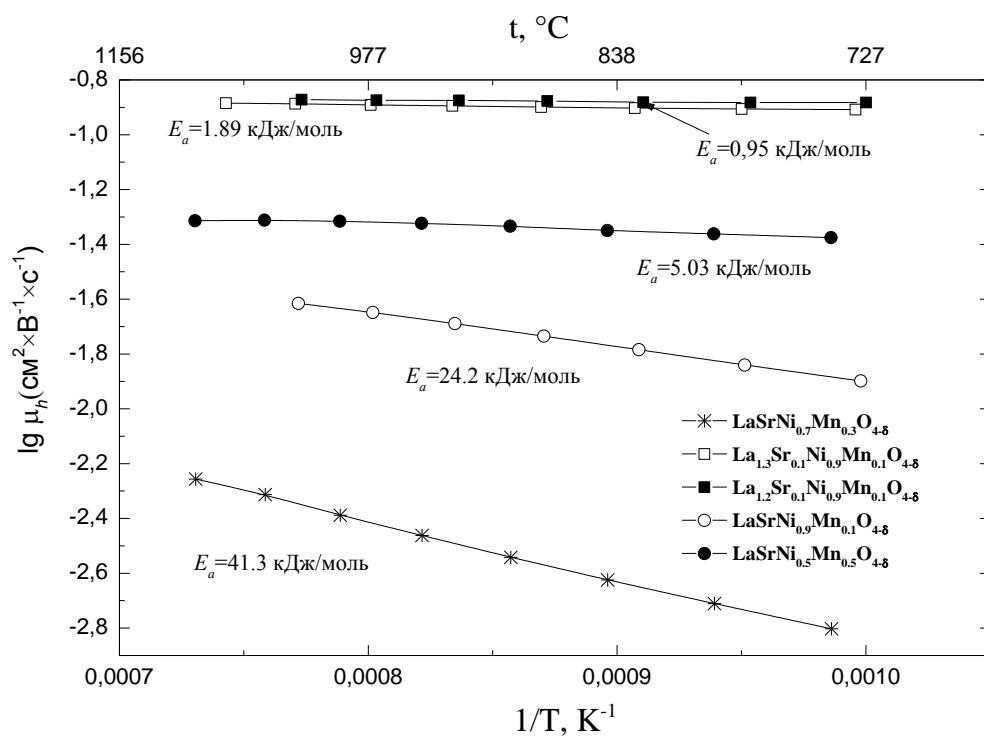


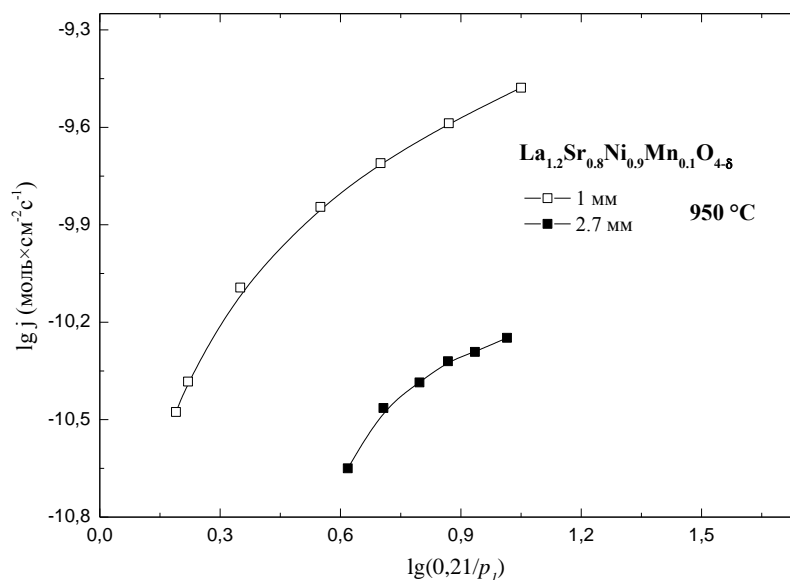
Рис. 2.3.12 - Температурные зависимости подвижностей электронных дырок на воздухе для оксидов $\text{LaSrNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{LaSrNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_{4-\delta}$.

На основании полученных результатов можно сказать, что относительно высокая электропроводность для составов $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ обусловлена высокими подвижностями и низкими энергиями активации подвижностей электронных дырок, в то время как концентрация носителей заряда гораздо меньше по сравнению с другими составами (см. рис. 2.3.11). Это может свидетельствовать о значительной делокализации заряда в оксидах $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$.

Кислородопроницаемость сложного оксида $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$

Измерения кислородопроницаемости проводили для состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$. Экспериментальные зависимости плотности потока кислорода j от соотношения парциальных давлений p_2/p_1 (где $p_2=0.21$ атм) с разных сторон оксидных мембран толщиной 1 и 2.7 мм представлены на рис. 2.3.13.

Как видно из рис. 2.3.13 кислородопроницаемость состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ достаточно низкая и при этом значительно возрастает при уменьшении толщины образца. В таблице 4.10 для сравнения приведены литературные данные кислородопроницаемости для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$.



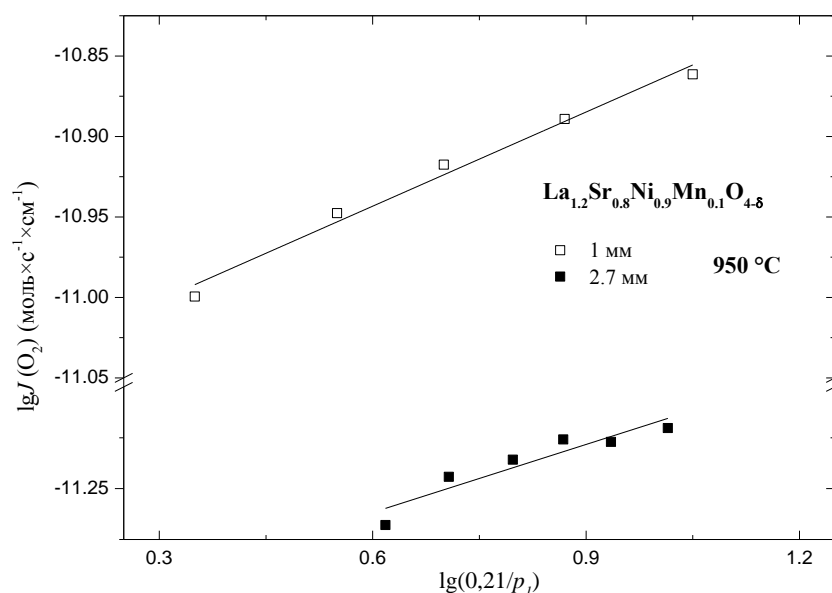


Рис. 2.3.13. Зависимости плотности кислородного потока j и удельной кислородопроницаемости $J(\text{O}_2)$ оксидной мембраны $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ толщиной 1 и 2.7 мм от градиента парциального давления кислорода при 950 °C

Таблица 2.3.3

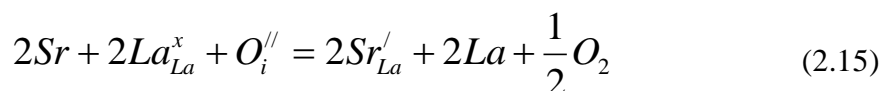
Сравнение данных по кислородопроницаемости для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ при $\lg(p_2/p_1)=1$ и толщине мембраны 1 мм.

Соединение	Температура, °C	$\lg j$, моль \times с $^{-1}\times$ см $^{-2}$
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	850	-7,18 [24]
$\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$	850	-7,31 [24]
$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	950	-6.87 [17]
$\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$	950	-9.51

Из данных таблицы 2.3.3 видно, что кислородопроницаемость состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ значительно ниже в сравнении с недопированным образцом $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. Причины понижения кислородной проницаемости $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при допировании в В-подрешетку, главным образом, могут быть обусловлены повышением энергий активаций кислородного транспорта в перовскитных слоях при введении более электроположительных катионов в подрешетку никеля [12,18].

Следует также отметить, что значительный вклад в понижение кислородопроницаемости $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ вносит допирование стронцием в подрешетку лантана [25]. Так, по данным, полученным в [25] кислородопроницаемость $\text{LaSrNiO}_{4-\delta}$ на 2 порядка ниже, чем для недопированного $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$.

Как и в случае допирования в В-подрешетку снижение кислородопроницаемости при допировании $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ стронцием может быть объяснено с двух позиций. С одной стороны это уменьшением концентрации междоузельного кислорода по реакции:



с другой – меньшая скорость поверхностного обмена, которая зависит от пористости поверхности мембраны [26].

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что низкая кислородная проницаемость $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ вполне объяснима и связана с одновременным влиянием допирования $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в А- и В-подрешетки.

Величину $J(\text{O}_2)$ используют для установления лимитирующей стадии кислородопроницаемости [27,28], которая определяется следующим выражением:

$$J(\text{O}_2) = j \times d \times \left[\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \right]^{-1} \quad (2.16)$$

где, d – толщина мембраны.

Согласно 2.16 величина $J(\text{O}_2)$ пропорциональна $j \times d$ и поэтому не должна зависеть от толщины мембраны, если поверхностные процессы лимитируют кислород-ионный транспорт. В данном случае увеличение толщины мембраны приводит к уменьшению и плотности потока кислорода j и удельной кислородопроницаемости $J(\text{O}_2)$, что свидетельствует о том, что перенос через объем мембраны лимитирует скорость процесса.

Из полученных данных можно рассчитать критическую толщину мембраны d_k и амбиполярную проводимость $\sigma_{амб}$ по следующему соотношению [28]:

$$\frac{1}{j} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{16F^2}{RT\sigma_{амб}} (d + d_k) \quad (2.17)$$

где, j - плотность кислородного потока, моль \times с $^{-1}\times$ см $^{-2}$; d_k - критическая толщина мембраны, отвечающая смене кинетически контролируемого режима кислородопроницаемости на диффузионный режим, который определяется амбиполярной проводимостью $\sigma_{амб}$.

Рассчитанные из соотношения (2.16) средние значения амбиполярной проводимости $\sigma_{амб}$ и критическая толщина мембраны d_k для $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ от градиента парциального давления кислорода представлены на рис. 2.3.14.

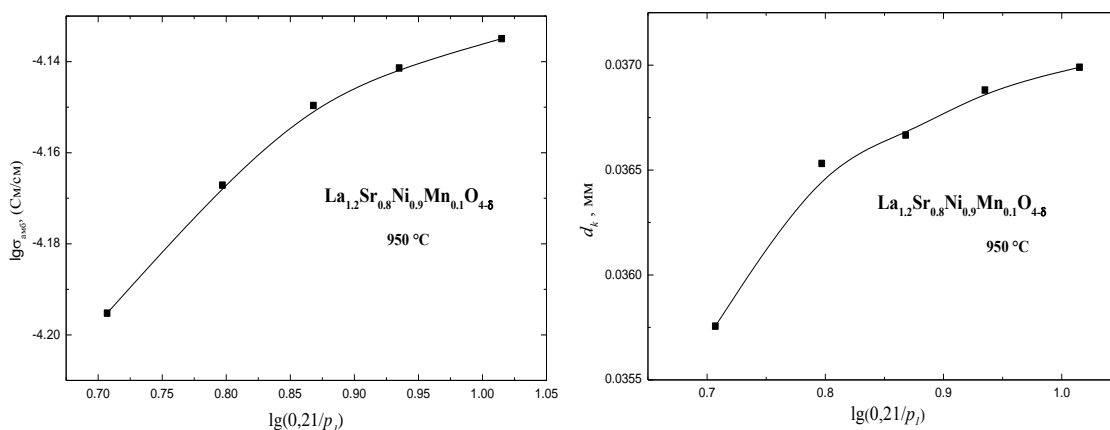


Рис. 2.3.14. Рассчитанные средние значения амбиполярной проводимости $\sigma_{амб}$ и критическая толщина мембраны d_k для оксидной мембраны $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ от градиента парциального давления кислорода при 950°C .

Из графика на рис. 2.3.14 видно, что средние значения амбиполярной проводимости для $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ 5-6 порядков ниже соответствующих значений общей удельной электропроводности при данных температурах и, поэтому, примерно равны средним значениям удельной кислородно-ионной проводимости σ_O , исходя из определения амбиполярной проводимости:

$$\sigma_{амб} = \frac{\sigma_O \sigma_{\text{э}}}{\sigma_O + \sigma_{\text{э}}} \quad (2.18)$$

где, $\sigma_{\text{э}}$ - общая электронная проводимость, а $\sigma_O + \sigma_{\text{э}} = \sigma$ - общая удельная электропроводность.

Возрастание $\sigma_{амб} \approx \sigma_O$ с понижением парциального давления кислорода p_I свидетельствует о том, что кислородный транспорт контролируется концентрацией вакансий кислорода δ в $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$, что хорошо согласуется с данными по нестехиометрии. Возрастание критической толщины мембраны d_k при понижении парциального давления кислорода p_I свидетельствует о возрастающей роли поверхностного обмена при уменьшении p_I .

Заключение

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Осуществлен синтез соединений фаз из систем $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_n\text{O}_{3n+1}$, ($n=1$ и 2) с различной концентрацией допантов в La- и Ni-подрешетках, найдены оптимальные условия синтеза, установлены области гомогенности.
2. Все однофазные образцы из систем $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_n\text{O}_{3n+1}$ имеют тетрагональную элементарную ячейку пространственная группа $I4/mmm$. Определены и уточнены параметры элементарной ячейки (их зависимость от температуры и состава сложного оксида). Для образцов состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.91}$ выявлено упорядочение атомов лантана и стронция по соответствующим позициям $(0; 0; 0.5)$ и $(0; 0; Z)$.
3. Все однофазные соединения плохо обмениваются кислородом с окружающей средой при высоких температурах. Установлено, что все исследуемые составы из систем $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_n\text{O}_{3n+1}$, ($n=1$ и 2) являются преимущественно дефицитными по кислороду.
4. Для фаз $s(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{n+1}(\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y)_n\text{O}_{3n+1}$ с $n=1$ получены зависимости общей электропроводности и коэффициентов термо-эдс от температуры на воздухе. Установлен механизм проводимости электронных дефектов и рассчитаны энергетические параметры электронно-дырочного транспорта. Максимальная общая удельная электропроводность получена для состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ (105 См/см при 950°C). Для сложного оксида $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ определена зависимость общей удельной электропроводности от парциального давления кислорода и температуры. Основными носителями заряда являются электронные дырки, определена их подвижность в интервале температур $400\text{--}1150^\circ\text{C}$.
5. Для сложного оксида $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ экспериментально определена кислородопроницаемость. Показано, что допирование стронцием и марганцем значительно понижает кислородопроницаемость $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$. По данным кислородопроницаемости рассчитана ионная проводимость $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$. Кислород-ионная составляющая проводимости не превышает $0,001\%$ от общей электропроводности.
6. Исследована намагниченность никельсодержащих твёрдых растворов $\text{La}_x\text{Sr}_{3-x}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7\pm\delta}$ ($x=0.8, 1.0$ и 1.2) в сравнении с $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{6.99}$ в низкотемпературном интервале.
7. Показано, что введение никеля в подрешётку марганца снижает температуры АФМ и ФМ упорядочений и магнитных переходов.

8. Установлено, что все никельсодержащие составы при 10 К содержат ферромагнитную фазу, а образец состава $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{6.97}$ обладает ярко выраженными ферромагнитными свойствами вплоть до 270 К.

Список литературы

1. Shannon R. T., Prewitt C. T. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr., Sect. A.* – 1976. – V. 32, №5. – P. 751-767.
2. Kubota M., Fujioka H., Ohoyama K., Hirota K., Moritomo Y., Yoshizawa H., Endoh Y. Neutron scattering studies on magnetic structure of the double-layered manganite $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1999. – V. 60. – P. 1161-1164.
3. Han L.A., Chen C.L., Dong H.Y., Wang J.Y., Gao G.M. Effect of Al doping on the magnetic and electrical properties of layered perovskite $\text{La}_{1.3}\text{Sr}_{1.7}\text{Mn}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_7$. // *Physica B.* – 2008. – V. 403. – P. 2614-2617.
4. Shiotani Y., Gardner G.S., Sarrao J.L., Guo-qing Zheng. Magnetic-field induced ferromagnetism as the origin for the colossal magneto-resistance in $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$. *J. of Magnetism and Magnetic Mater.* – 2007. – V. 310. – P. e661-e663.
5. Ang R., Zhang R.L., Zhao B.C., Zhu X.B., Song W.H., Sun Y.P. Effects of Cr doping in bilayered manganite $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$: resistivity, thermoelectric power, and thermal conductivity. // *J. Solid State Chem.* – 2006. – V. 137. – P. 492-497.
6. Yu Gongqi, Yuan Songliu, Ren Guangming, Miao Juhong, Xiao Xun, Wang Yongqiang. Electrical and magnetic properties of bilayer manganites $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_{1.96}\text{TE}_{0.04}\text{O}_7$ (TE = Mn, Fe, Ti, Nb). // *J. of Rare Earths.* – 2007. – V. 25. – P. 439-443.
7. Yu G.Q., Wang Y.Q., Liu L., Yin S.Y., Ren G.M., Miao J.H., Xiao X., Yuan S.L. The effect of transition element doping on electronic and magnetic properties of $\text{La}_{1.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Mn}_2\text{O}_7$. // *Solid State Comm.* 2007. – V. 141. – P. 136-140.
8. Millburn J. E., Rosseinsky M. J. $\text{LaSrMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$: spin and oxidation state in the K_2NiF_4 structure // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V 8, №6. – P. 1413–1421.
9. Millburn J. E., Rosseinsky M. J. $\text{LaSrCr}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{4+\delta}$: crystal chemistry, magnetism, and the stabilization of NiII in an oxide environment // *Chem. Mater.* – 1997. – V. 9, №2. – P. 511-522.
10. Jorgensen J. D., Dabrowski B., Pei S. Richards D. R., Hinks D. G. Structure of the interstitial oxygen defect in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ // *Phys. Rev.* – 1989. V. – 40. P. 2187–2199.
11. Naumovich E.N., Patrakeev M.V., Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Logvinovich D.I., Marques F.M.B. Oxygen nonstoichiometry in $\text{La}_2\text{Ni}(M)\text{O}_{4+\delta}$ (M = Cu, Co) under oxidizing conditions // *Solid State Sci.* – 2005. – V. 7, №11. – P. 1353–1362.
12. Naumovich E.N., Kharton V.V. Atomic-scale insight into the oxygen ionic transport mechanisms in La_2NiO_4 -based materials // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* – 2010. - V 946, №1-3. – P. 57–64.

13. Woolley R. J., Illy B. N., Ryan M. P. Skinner S. J. In situ determination of the nickel oxidation state in $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ and $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ using X-ray absorption near-edge structure // J. Mater. Chem., - 2011, - V. 21, №46. – P. 18592-18596.
14. Zhou X., Xue J., Zhou D., Wang Z., Bai Y., Wu X. Mn Valence, Magnetic, and Electrical Properties of $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ Nanofibers by Electrospinning // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2010. – V. 2, №10. – P. 2689-2693.
15. Киселев Е.А, Фазовые равновесия, кристаллическая, дефектная структура и электротранспортные свойства оксидов в системе La-Sr-Fe-Ni-O: дис... канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2009. – 84 с.
16. Makhnach L.V., Pankov V.V., Strobel P. High-temperature oxygen non-stoichiometry, conductivity and structure in strontium-rich nickelates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4-\delta}$ ($x=1$ and 1.4) // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V. 111. – P. 125–130.
17. A.L. Shaula, E.N. Naumovich, A.P. Viskup, V.V. Pankov, A.V. Kovalevsky, V.V. Kharton. Solid State Ionics 180 (2009) 812–816.
18. Klande T., Efimov K., Cusenza S., Becker K.D., Feldhoff A.. Effect of doping, microstructure, and CO_2 on $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ -based oxygen-transporting materials // Journal of Solid State Chemistry. – 2011. V. – 184. №12. – P. 3310–3318.
19. Yaremchenko A.A., Kharton V.V., Patrakeeve M.V., Frade J.R. P-type electronic conductivity, oxygen permeability and stability of $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$ // J. Mater. Chem. – 2003. – V.13. – P. 1136–1144.
20. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuev A. Yu. Thermodynamics, defect structure and charge transfer in doped lanthanum cobaltites: an overview. // J. Solid State Electrochem. – 2006. – V. 10. – P. 517-537.
21. Мотт Н., Девис Э.. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир, 1982. – Т.1. – 225 с.
22. Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. – М.: Химия, 1982. – 202 с.
23. Rowe D.M. Thermoelectrics handbook: Macro to nano. // Taylor and Francis Group – 2006. – V. – P. 6.
24. Tsipis E.V. et al. Oxygen nonstoichiometry and ionic transport in $\text{La}_2\text{Ni}(\text{Fe})\text{O}_{4+\delta}$ // Solid State Ionics. – 2008. – V 179, №1-6. – P. 57–60.
25. Vashook V.V. et al. Oxygen nonstoichiometry and some transport properties of $\text{LaSrNiO}_{4-\delta}$ nickelate // Solid State Ionics. – 2000. – V. 131, №3-4. – P. 329–336.
26. Bouwmeester H.J.M., Burggraaf A.J. Dense ceramic membrane for oxygen separation, in: P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester (Eds.), The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. – NY.: CRC Press, 1997. – 630 p.

27. Kharton V.V., Waerenborgh J.C., Viskup A.P., Yakovlev S.O., Patrakeeve M.V., Gaczyński P., Marozau I.P., Yaremchenko A.A., Shaula A.L., Samakhval V.V. Mixed conductivity and Mössbauer spectra of $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.05$, $y=0-0.30$). // J. Solid State Chem. – 2006. – V.179. – P. 1273-1284.
28. Yakovlev S.O., Kharton V.V., Naumovich E.N., Zekonyte J., Zaporozhchenko V., Kovalevsky A.V., Yaremchenko A.A., Frade J.R. Defect formation and transport in $\text{La}_{0.95}\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$. // Solid State Sci. – 2006. – V. 8. – P. 1302-1311.